UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
Oct 8 '51

ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

82. BAND, 4. HEFT
MIT 43 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 15. AUGUST 1951)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1951

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage:
11. u. 25. X., 8. u. 22. XI., 6. XII. 1951

Monatshefte für Chemie

1. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. jeden Monats gerader Zahl; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten. Für das Ausland gelten Auslandspreise.

2. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Zeilen) beigefügt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

3. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Figuren, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form, Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949) zu schreiben. Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, gute Textierung von Figuren und Tabellen hilft Raum sparen.

4. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Galinovsky*, Wien IX, Währingerstraße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt. Die Herausgeber prüfen die Einsendungen und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 7).

5. Kurze Mitteilungen (bis zu 3 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen und die stets in doppelter Ausfertigung einzureichen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 4.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Inhaltsverzeichnis

82. Band / 4. Heft

Seite

Hayek, E., Th. Rehner und **A. Frank.** Halogenide des zwei- und dreiwertigen Thoriums 575

Drahowzal, F. und **D. Klamann.** Zur Kenntnis der Sulfosäureester. III .. 588

Drahowzal, F. und **D. Klamann.** Zur Kenntnis der Sulfosäureester. IV .. 594

Riemschneider, R. Über einige β,β,β-Trichlor-α-[dichlor-phenyl]-äthanole 600

Wessely, F. und **A. Siegel.** Über eine neue Bildungsweise einiger Trithione 607

Wessely, F. und **W. Swoboda.** Zur Darstellung reiner sekundärer und tertiärer Amine 621

Breitenbach, J. W. und **E. Duch.** Die Lichtstreuung der Lösungen unfraktionierter Polystyrole und von Fraktionen 628

Abel, E. und **F. Halla.** Notiz über den Endzustand bei Reaktionsablauf auf Parallelwegen 637

Abel, E. Über die Permanganatkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds. II .. 642

Zinke, A., K. Holzer und **E. Ziegler.** Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. LXI. Mitt. 645

Chwala, A. und **W. Bartek.** Über einige Kondensationsreaktionen des Glyoxals 652

Gagliardi, E. und **R. Pietsch,** Thioformamid in der quantitativen Analyse. B. Die Bestimmung des Platins 656

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Halogenide des zwei- und dreiwertigen Thoriums.

Von

E. Hayek, Th. Rehner und A. Frank.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 19. März 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1951.)

Bis vor kurzem waren vom Thorium nur Verbindungen der vierten Wertigkeitsstufe bekannt. Das Interesse an der Existenz und an den Eigenschaften besonders des dreiwertigen Thoriums wuchs im Zusammenhang mit der Entdeckung der Transurane und der Frage ihrer Einordnung in das Periodensystem.

Als erste haben wir[1] über dreiwertiges Thorium, und zwar über die Darstellung des ThJ_3 kurz berichtet. Zwei Wochen nach Erscheinen unserer Publikation haben *Anderson* und *D'Eye* anläßlich eines Symposiums in Oxford über ThJ_3 und ThJ_2 referiert, ihre Ergebnisse wurden Ende 1949 publiziert[2]. Wir konnten bis Mai 1949 auch $ThBr_3$, $ThBr_2$ und $ThCl_3$ darstellen[3]. Der Abschluß unserer Untersuchungen wurde durch Mängel apparativer Hilfsmittel verzögert, jetzt kann ausführlicher über die genannten Verbindungen und $ThCl_2$ berichtet werden, welche experimentell zum Teil schwierig zugänglich sind.

A. Ausgangsmaterial und Nebenreaktionen.

1. Thorium.

Thormetall ist wegen seiner großen Sauerstoffaffinität sehr schwer oxydfrei erhältlich. Die beste Methode der Darstellung, die thermische Zersetzung des Jodids nach *van Arkel*[4] war uns vor allem mangels entsprechenden Glases nicht zugänglich. Die anderen Methoden liefern im

[1] *E. Hayek* und *Th. Rehner*, Exper. **5**, 114 (1949).

[2] *J. S. Anderson* und *R. W. M. D'Eye*, J. chem. Soc. London **1949**, Suppl. 244.

[3] Vortragsreferat, Chemikertagung Linz, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 161 (1949).

[4] *A. E. van Arkel* und *J. H. de Boer*, Z. anorg. allg. Chem. **148**, 345 (1926).

Labormaßstab ausgeführt kein so reines Metall wie es für einen Teil der Umsetzungen notwendig war. Wir waren in dieser Hinsicht auf Handelsprodukte unbekannter Herstellungsweise angewiesen.

Für die Bestimmung des Gehaltes der Proben an freiem Metall ist die sich zunächst anbietende Methode des Verglühens zu ThO_2 zu ungenau, da sie wegen des hohen Äquivalentgewichtes des Th schon bei Verunreinigung mit geringen Mengen Eisen usw. stark verfälschte Resultate gibt. Die Methode der Entwicklung von Wasserstoff[5] zeigte, daß nicht alle Präparate sich in Salzsäure bis zu farblosen oder gelblichen Rückständen lösen, sondern manche dunkel, also anscheinend metallhaltig bleiben und erst durch Salpetersäure aufgehellt werden. Diese Analysen geben dementsprechend zu geringe Wasserstoffwerte. Der dunkle Rückstand dürfte, in Übereinstimmung mit Beobachtungen von *Burgers*[6] in anderem Zusammenhang, als Mischkristalle oder besser als Th-O-Mischphase anzusehen sein. Hierfür spricht, daß mikroskopisch in einigen selbst hergestellten Thoriumproben, welche sich hell lösten, ThO_2 als kubische Kristalle feststellbar war, während andere mit starkem dunklem Löserrückstand dies nicht erkennen ließen.

Diese Tatsache stört nicht die Oxalatfällung nach *Moissan* und *Hönigschmid*[7], nach der in HCl und HNO_3 gelöst werden kann. *Wartenberg*[8] bemängelt an dieser, daß der Rückstand von ThO_2 sich beim Auswaschen kolloid löst. Wir konnten dies jedoch bei Verwendung von Salzsäure 1 : 1 vermeiden. Das reinste Metall, welches uns zur Verfügung stand und praktisch nur noch Sauerstoff als ThO_2 bzw. Mischphase enthielt, ergab dementsprechend gute Übereinstimmung des Glühwertes (95,05%) mit dem Oxalatwert (95,13%), während der Wasserstoffwert infolge unvollständigen Lösens zu tief ausfiel (91,32%).

Da sich die Ergebnisse der Oxalatmethode sehr gut mit der Umsetzfähigkeit des Metalles mit den Halogeniden deckte, wurde sie als Grundlage für alle Einwaagenberechnungen verwendet.

2. ThJ_4.

Die Darstellung erfolgte im wesentlichen nach *de Boer* und *Fast*[9] durch Synthese aus den Elementen im Vakuum, wobei wegen der hohen thermischen und chemischen Beanspruchung Supremaxglas vorzuziehen ist. Aus diesem kann das ThJ_4 durch Vakuumdestillation bei 650° vom $ThOJ_2$ (s. unten) getrennt werden.

---

[5] *O. Ruff* und *H. Brintzinger*, Z. anorg. allg. Chem. **129**, 267 (1923).

[6] *W. G. Burgers* und *J. A. M. van Liempt*, Z. anorg. allg. Chem. **193**, 144 (1930).

[7] *H. Moissan* und *O. Hönigschmid*, Mh. Chem. **27**, 685 (1906).

[8] *H. v. Wartenberg*, Z. Elektrochem. **15**, 866 (1909).

[9] *J. H. de Boer* und *D. Fast*, Z. anorg. allg. Chem. **187**, 193 (1930).

Das ThJ_4 (Schmp. 566°, Sdp. 837°)[10] wird so in Form großer gelber Blättchen erhalten, die Schmelze ist braunrot. Die extreme Blättchenform weist auf ein Schichtengitter hin. Hierfür spricht auch eine sehr intensive gelbe Fluoreszenz bei UV-Bestrahlung, welche nach *Kutzelnigg*[11] häufig bei Schichtengittern zu finden ist. Sie kann zum Nachweis des Tetrajodids in Gemengen dienen.

Es wurde auch das bisher nicht bekannte Verhalten des ThJ_4 gegen verschiedene organische Lösungsmittel untersucht. Das Lösen in Äthanol erfolgt, wie bei Wasser, unter Zischen und starker Wärmeentwicklung, die zunächst farblose Lösung ist gegen Luftoxydation empfindlicher als die wäßrige. Eindampfen ergibt einen Sirup, der nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Aceton löst in gleicher Weise. In reinstem, trockenem Äther, Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform ist ThJ_4 in Kälte und Wärme unlöslich.

Unsere zahlreichen Versuche unter den verschiedensten Bedingungen bei sorgfältigstem Ausschluß von Feuchtigkeit Röntgendiagramme nach der Pulvermethode von ThJ_4 und von den Subjodiden zu erhalten, führten zu keinem Erfolg. Da wir von $ThCl_4$ ein Diagramm erhalten konnten, muß eine besondere Empfindlichkeit der Jodide gegen chemische Wirkung der Röntgenstrahlen bestehen, die sich auch durch Braunfärbung des ThJ_4-Präparats anzeigt. *Anderson* und *D'Eye*[2] konnten zwar von Subjodiden Diagramme erhalten. Ihre unvollständigen Angaben deuten jedoch darauf hin, daß sie ebenfalls mit Schwierigkeiten zu kämpfen hatten.

3. Glasreaktion zu $ThOJ_2$ und SiJ_4.

Die Reaktion von Thorhalogeniden mit SiO_2 wurde schon beobachtet: Nach *Wartenberg*[12] „frißt $ThCl_4$ bei 750° Porzellan auf", nach *Hönigschmid*[13] greift $ThBr_4$ bei 1000° Quarz stark an, nicht bei 800°. *Fischer*[10] bemerkt zwar, daß der Angriff des ThJ_4 auf Glas bei seinen Dampfdruckbestimmungen sich in mäßigen Grenzen hält, verwendet aber doch Quarz und erwähnt ein bei 1000° flüchtiges Produkt, in welchem er ein Oxyjodid vermutet. Ein solches ist bisher noch nicht genauer beschrieben worden, während $ThOCl_2$ und $ThOBr_2$ besser bekannt sind. Wir konnten die Bildung des $ThOJ_2$ in erheblichem Ausmaß bestätigen und auch einige seiner Eigenschaften festlegen.

Wir erhielten als Destillationsrückstand der ThJ_4-Darstellung ein dunkles Produkt, welches sich in Wasser bis auf einige schwarze Flocken ($ThSi_2$ oder Si, vgl. unten) ohne Gasentwicklung farblos löste und Th : J im Atomverhältnis 1 : 2 enthielt. Anderseits enthielt ein bei 700° über-

[10] *W. Fischer*, Z. anorg. allg. Chem. **242**, 161 (1940).
[11] *A. Kutzelnigg*, Angew. Chem. **49**, 267 (1936).
[12] *H. Wartenberg*, Z. Elektrochem. **15**, 866 (1909).
[13] *O. Hönigschmid*, Z. Elektrochem. **22**, 19 (1916).

destilliertes ThJ_4 einen wesentlichen Jodüberschuß. Aus diesem ThJ_4 konnten bei 400° 11 Gew.-% SiJ_4 abdestilliert werden (Sdp. 290°). Es hatte also Reaktion des Glases mit ThJ_4 stattgefunden, wobei

1. a) $ThJ_4 + SiO_2 = ThO_2 + SiJ_4$ mit
   b) $ThJ_4 + ThO_2 = 2\,ThOJ_2$ bzw. wahrscheinlicher
2. $2\,ThJ_4 + SiO_2 = 2\,ThOJ_2 + SiJ_4$ in Frage kommt.

Wir versuchten Reindarstellung von $ThOJ_2$ nach 1 b und auch aus $Th + 2\,J_2 + ThO_2$, jedoch zeigte sich, daß stets etwas ThO_2 als unlösliches Produkt zurückblieb, ohne daß das in äquivalenter Menge zugesetzte ThJ_4 abdestilliert wäre. Anscheinend findet auch eine Nebenreaktion mit den Metalloxyden des Glases z. B. nach $ThJ_4 + 2\,K_2O = = ThO_2 + 4\,KJ$ statt. Um diese möglichst auszuschließen und um einen vollständigen Verbrauch des ThO_2 zu erzielen, wurde die Reaktion von ThO_2 mit ThJ_4 im Verhältnis 1 : 3 bei 600° untersucht und so eine asbestartige, von adsorbiertem Jod etwas graue Masse gebildet, welche kein gelbes ThJ_4 mehr erkennen ließ und sich in Wasser unter Zischen klar löste. Es hatte also das ganze ThO_2 reagiert. Durch andauerndes Erhitzen (64 Stdn. bei 570°) wurde das überschüssige ThJ_4 abdestilliert. Das Präparat wies nun Th : J im Verhältnis 1 : 2,06 auf. Es enthielt wohl etwas KJ aus der oben beschriebenen Reaktion mit dem Glas.

Das reine $ThOJ_2$ stellt eine weiße voluminöse, sehr hygroskopische Masse dar, in Wasser unter starker Wärmetönung leicht löslich, ebenfalls leicht löslich in Alkohol und Aceton, besonders in der Wärme. Die Lösungen sind sehr oxydabel, besonders die letzteren färben sich rasch braun. Das $ThOJ_2$ ist zwar stabiler als $ThOBr_2$, aber bei höheren Temperaturen nicht unzersetzt flüchtig, so daß eine Reinigung durch Sublimation nicht möglich ist. Bereits bei 800° ist ein ThJ_4-Sublimat bemerkbar, bei 1000° geht die Zersetzung nach $2\,ThOJ_2 = ThJ_4 + ThO_2$ bereits rasch vor sich. Lediglich bei der ThJ_4-Darstellung beobachtet man in den heißeren Zonen das Auftreten einer geringen Menge farbloser, verfilzter feiner Nadeln. Dies ist durch das Mitreißen von $ThOJ_2$ durch das ThJ_4 und fraktionierte Kondensation der Dämpfe erklärlich.

4. Reduzierende Glasreaktion zu $ThSi_2$ und Si.

Außer der oben beschriebenen Nebenreaktion des ThJ_4 mit dem Glas trat bei Umsetzungen mit Th-Metall auch noch ein gleichmäßiger schwarzer Wandbelag auf, der vor allem durch seine dunkle Farbe stört. Er läßt sich aus dem Einschmelzrohr meist durch Wasser abheben, ist auch luftbeständig und in dünnen Schichten braun durchscheinend. Es ließ sich darin qualitativ Th und Si nachweisen und die sonstigen Eigenschaften, insbesondere die Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Laugen stimmen im wesentlichen mit den Angaben von *Hönigschmid*[14] für $ThSi_2$ überein, nur scheint die noch geringere Reaktion

[14] *O. Hönigschmid*, Mh. Chem. **27**, 207 (1906).

mit Säuren durch einen höheren Gehalt an Si oder SiO_2, eventuell durch Zersetzung von intermediär gebildetem SiO, bewirkt zu sein.

Zur Erklärung der Entstehung ist die Gleichmäßigkeit des Wandbelages zu berücksichtigen, welcher nur bei Reaktion eines Gases mit der Wand verständlich ist, sowie die Tatsache, daß er nur bei Reduktionsprozessen, sobald Subhalogenid gebildet ist, auftritt. Man wird also in erster Linie flüchtiges Subhalogenid dafür verantwortlich machen müssen. Ob dieses mit der Glaswand selbst oder an dieser mit gasförmigem SiJ_4 reagiert, ist nicht ohne weiteres zu entscheiden.

Der schwarze Wandbelag nimmt auch bei langdauernden Reaktionen niemals größere Dicke an. Die auf diese Weise dem gewünschten Umsatz entzogene Thoriummenge ist von der gebotenen Glasoberfläche abhängig. Sie wird also, wie auch die Oxyjodidbildung, durch Kleinhalten der Reaktionsgefäße zurückgedrängt, ferner durch möglichst niedere Reaktionstemperatur und kurze Erhitzungsdauer. Allerdings ist die Schicht so dünn, daß sie meist kaum wägbare Mengen umfaßt und daher im allgemeinen nur das Aussehen und kaum die Zusammensetzung der Präparate beeinflußt.

5. $ThBr_4$ und $ThCl_4$.

Kleine Mengen zu Vergleichszwecken benötigten Thoriumtetrabromids (Schmp. 679°, Sdp. 857° nach *Fischer* l. c.) wurden durch Umsetzung von Th-Metall mit Silberbromid im Vak. und Sublimieren des $ThBr_4$ an kältere Rohrstellen bei 700° relativ einfach und sehr rein dargestellt.

Für die Darstellung des $ThCl_4$ (Schmp. 770°, Sdp. 921° nach *Fischer* l. c.) aus ThO_2 erwies sich die Methode von *Bourion*[15], nach welcher mit S_2Cl_2 chloriert wird, als zweckmäßig bei anschließender Sublimation.

B. Subhalogenide.

1. ThJ_3.

Es wurde zuerst in Anlehnung an bekannte Methoden der Herstellung niederer Halogenide von Metallen der Gruppe 4 a versucht, Reduktion von ThJ_4 mit Aluminium unter Verwendung von AlJ_3 als Flußmittel zu erreichen. Es konnte aber auf diese Weise im Einschmelzrohr auch bei 600° keine Reaktion erreicht werden. Ebenso schlugen Versuche mit Th-Metall in AlJ_3 zu reduzieren, fehl. Reaktion wurde in AlJ_3 erst erzielt durch stufenweise Umsetzung der Elemente im Atomverhältnis 1 : 3 zu ThJ_4 bei 250° und darauffolgende Reduktion dieses Jodids durch das überschüssige Metall bei 500°. Zweckmäßiger erwies sich dann, das AlJ_3 wegzulassen.

[15] *F. Bourion*, C. R. Acad. Sci. Paris **148**, 171 (1909).

Folgende Herstellungsweise ergab die günstigen Resultate:

Ein Rohr aus widerstandsfähigem Glas von 10 mm l. W. und 10 cm Länge setzt sich auf der einen Seite über eine Verengung *A* in eine Olive, auf der anderen Seite über eine Verengung *B* in eine Kugel von 2 cm Durchmesser und dann eine ausgezogene Spitze fort. Es wird sorgfältig ausgeheizt. Dann kommt in die Kugel reinstes, trockenes Jod, in das Rohr Thormetall im Atomverhältnis Th : J 1 : 3, bezogen auf den Metallgehalt des Th. Die Kugel wird auf 0° gekühlt, das Rohr auf 0,1 mm Hg evakuiert und dann bei *A* abgeschmolzen. Der Rohrteil mit dem Thorium wird auf 400° erhitzt, dann das Jod langsam mit einer Flamme hineinsublimiert, und zwar so, daß die Kugel immer nur schwach violett erscheint, um heftige Reaktion zu vermeiden. Nach Beendigung der Hauptreaktion wird durch Schütteln und Klopfen gut vermischt und der gesamte Apparat 1 Std. auf 400° erhitzt, wobei das Jod völlig verschwindet. Jetzt wird ein Vakuumschlauch über die Spitze gezogen, evakuiert, die Spitze abgebrochen und im Vak. der Quecksilberpumpe die Verengung *B* abgeschmolzen. Der Rohrinhalt besteht aus einem Gemenge von ThJ_4 und Th, zum kleinen Teil jedoch auch schon aus dunklem ThJ_3. (Die Menge des bereits in dieser Reaktionsstufe gebildeten Subjodids hängt, wie entsprechende Versuche erwiesen, von der Geschwindigkeit der Umsetzung von Jod mit Thor, also der erreichten Maximaltemperatur ab, steigt nämlich mit dieser. Neben der durch Temperatursteigerung begünstigten Reduktion des ThJ_4 durch das Metall scheint aber auch dadurch ThJ_3 zu entstehen, daß die Jodierung über die Trijodidstufe geht.) Es wird nun bei 550° 20 Stdn. erhitzt, wobei schon nach 10 Stdn. das gelbe ThJ_4 verschwunden ist und durchgehende Schwärzung eintritt, und dann langsam abgekühlt.

Die Darstellung des ThJ_3 kann auch in einem Einschmelzrohr aus widerstandsfähigem Glas in einfacherer Weise erfolgen, indem unter möglichster Trockenhaltung in das mit CO_2 gefüllte Rohr Th und J im Atomverhältnis 1 : 3 eingefüllt werden, dann evakuiert und abgeschmolzen und die Reaktion durch unmittelbare Erwärmung mit der Flamme eingeleitet wird. Hierbei kann allerdings durch heftige Reaktion Zerplatzen des Rohres eintreten. Durch nachfolgendes Erhitzen im elektrischen Ofen bei 200° wird alles Jod gebunden. Nach guter Durchmischung durch Schütteln wird im Röhrenofen bei 550° die Reduktion vollendet. Bei unseren ersten Versuchen erhitzten wir steigend bis 800°, um eine vollkommene Homogenisierung zu erzielen, und erreichten durch langsame Abkühlung das inzwischen von *Anderson* und *D'Eye* festgestellte Existenzgebiet des ThJ_3 von oben her. Wegen der Nebenreaktionen mit der Glaswand ist es aber vorteilhafter, die hohen Temperaturen zu vermeiden.

Die niederste Temperatur, bei der Reduktion des ThJ_4 eintritt, wurde zu 420° ermittelt. Oberhalb 550° wurde in Übereinstimmung mit *Anderson* und *D'Eye* Disproportionierung des ThJ_3 zu ThJ_4 und ThJ_2 festgestellt.

Das erhaltene ThJ_3 erscheint schwarz mit einem Stich ins Violette. Es ist äußerst hygroskopisch, reagiert mit Wasser sehr heftig unter Bildung einer farblosen Lösung, welche wohl $Th(OH)_2^{++}$-Ionen enthält, also nach

$$ThJ_3 + 2\,H_2O = Th(OH)_2^{++} + {}^1/_2\,H_2 + H^+ + 3\,J'$$

reagiert.

Geringe Mengen eines schwarzen Niederschlages, die gleichzeitig erscheinen, dürften, entgegen unserer Vermutung in der ersten Mitteilung, nicht von Disproportionierung zu Thormetall, welches mit der Hydrolysensäure rasch reagieren würde, sondern aus der Nebenreaktion ($ThSi_2$) oder unverändertem Metall bzw. Sauerstoffmischphase bestehen. Eine analoge Lösung tritt mit Äthanol ein.

Analysen wurden auf Th und J in Lösung und Wasserstoffentwicklung ausgeführt.

Es ergab sich z. B. bei 95%igem Ausgangsmetall (käuflich):
Th : J : H = 1 : 2,98 : 0,97 und 36,8% Th sowie 60,0% J;
bei 87%igem Ausgangsmetall (aus ThO_2 + Ca):
Th : J : H = 1 : 2,94 : 1,02 und 35,6% Th sowie 57,4% J,
während für ThJ_3 37,8% Th und 62,2% J berechnet werden.

Der Rest von 3,2 bzw. 8,0% besteht im wesentlichen aus ungelöstem ThO_2 bzw. unverändertem Th-Metall. Unter Berücksichtigung des nicht 100%igen Ausgangsmaterials sind die Analysenresultate zufriedenstellend und wesentlich günstiger als die von *Anderson* und *D'Eye* (l. c.), welche auf etwas anderem Wege (s. unten) bestenfalls ein Verhältnis Th : J : H = 1 : 3,23 : 0,80 erhielten.

2. Aktivierung des Thoriums.

Wie oben erwähnt, eignet sich Thoriummetall infolge stets vorhandenen Sauerstoffgehaltes nicht ohne weiteres zur Reduktion von ThJ_4 und ebenso nicht von $ThBr_4$ und $ThCl_4$. Um einen halbwegs vollständigen Umsatz zu erzielen, ist es notwendig, das Metall zu aktivieren. Dies geschieht bei der vorstehend beschriebenen Darstellung des ThJ_3 (Totalsynthese) durch Einwirkung des Halogens. Das Halogen bewirkt die Aktivierung, indem es das Metall an empfindlichen Oberflächenstellen angreift, sich hineinfrißt und unter der Sauerstoffschutzschicht — sei es, daß ThO_2 oder eine Th-O-Mischphase oder nur Adsorption vorliegt — Metall freilegt und weiter reagiert. Die mit der Freilegung neuen Metalls verbundene starke Wärmetönung entfernt adsorbierte Gase und macht so außerdem die Oberfläche reaktionsfähiger. Es geht also mit der „Halogenaktivierung" eine „thermische Aktivierung" parallel.

Die Totalsynthese aus den Elementen gelingt im allgemeinen aber nur mit relativ hochprozentigem Metall (95%), während bei niederprozentigem (z. B. 85%igem käuflichem, unbekannter Herstellungsweise) wegen des hohen Oxydgehaltes vorwiegend Oxyjodidbildung eintritt. Allerdings gelang es, sogar mit 76%igem, selbst aus ThO_2 mit Calcium hergestelltem Metall gute Resultate zu erhalten, was darauf zurückzuführen ist, daß das in diesem Pulver enthaltene ThO_2 in grob kristalliner Form vorliegt und daher weniger zur Oxyjodidbildung neigt.

Um mit käuflichem niederprozentigem Metall halbwegs brauchbare Resultate zu erhalten, ist es notwendig, fertige Tetrahalogenide mit thermisch aktiviertem, also am besten im Vak. entgastem Metall zur Reaktion zu bringen, wie dies *Anderson* und *D'Eye* getan haben (l. c.). Die von uns auf diese Weise hergestellten ThJ_3-Präparate stimmen mit denen der englischen Autoren überein: Th : J : H = 1 : 2,79 : 0,88.

Bessere Ergebnisse wurden auch bei niederprozentigem Metall (85%) durch Kombination der Halogenaktivierung mit der thermischen erzielt, indem z. B. 0,222 g ausgeheiztes Th mit 1,189 g ThJ_4 und 0,098 g J umgesetzt wurden. Die Analyse des ThJ_3 ergab Th : J : H = 1 : 3,03 : 0,91. Der Wandbelag ist hierbei wegen des raschen Umsatzes ziemlich gering.

Eine dritte Möglichkeit der Aktivierung des Thoriums ergab sich durch Einwirkung von Quecksilber. So konnte durch Umsetzung eines 87%igen Metalls mit ThJ_4 in Gegenwart von 0,1 g Hg im Vakuum bei 530° und 36 Stdn. Reaktionsdauer ein ThJ_3 erhalten werden, welches das Analysenverhältnis 1 : 3,06 : 0,73 ergab, also den Ergebnissen der thermischen Aktivierung gleichkam.

3. *ThJ_2.*

Anderson und *D'Eye* (l. c.) erhielten ThJ_2 durch Disproportionierung nach $2\,ThJ_3 = ThJ_4 + ThJ_2$ bei Temperaturen zwischen 550 und 600°. Ihr bestes Produkt gab ein Analysenverhältnis Th : J : H = 1 : 2,1 : 1,86 mit 90% ThJ_2. Wir konnten ein solches Präparat bei Zersetzung unter ständigem Abpumpen mit der Analyse 1 : 2,13 : 1,83 erhalten. Bemerkenswert ist, daß im geschlossenen Einschmelzrohr, welches zur Hälfte aus dem Ofen herausragte, wo also genügend Raum zur Kondensation von ThJ_4 gegeben ist, die Disproportionierung praktisch nicht durchführbar ist, weil sie zu langsam ein ThJ_4-Sublimat ergibt. Z. B. ergab sich so nur

Th : J : H = 1 : 2,29 : 1,13 statt 1 : 2 : 2.

ThJ_2 gleicht äußerlich und auch mikroskopisch dem ThJ_3 (traubenförmige schwarzviolette Aggregate) und ist ebenso feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlich.

Die Zersetzung nach $2\,ThJ_2 = ThJ_4 + Th$ oder 600° konnten wir ebenfalls bestätigen. Wir konnten auf diese Weise allerdings kein jodfreies Produkt erhalten, wahrscheinlich infolge Bildung von $ThOJ_2$.

4. *$ThBr_3$ und $ThBr_2$.*

Die Darstellung erfolgte durch Totalsynthese (vgl. B, 2) in einem H-förmigen Gefäß, dessen zwei obere Schenkel in zunächst offenen Verengungen endeten, die unteren geschlossen waren, wobei der eine etwas längere untere Schenkel auch mit einer Verengung versehen war. Brom wurde in den kürzeren Schenkel gebracht, dann die entsprechende obere Verengung abgeschmolzen und die Bromeinwaage durch Zurückwägen der Apparatur

ermittelt. Hierauf wurde das Brom auf — 70° gekühlt, während die Öffnung ober dem anderen Schenkel durch Chlorcalcium vor Feuchtigkeitszutritt geschützt war. Nun wurde in den längeren Schenkel die Metalleinwaage im Atomverhältnis Th : Br = 1 : 3 gebracht, die Apparatur mit CO_2 gefüllt und nach Evakuieren auf 0,001 mm auch der zweite obere Schenkel abgeschmolzen. Das Metall wurde nun bei horizontaler Lage des H-Rohres in der unteren Schenkelhälfte verteilt und auf 250° erhitzt, dann das Brom auf — 12° erwärmt. Es trat Reaktion des entwickelten Bromdampfes mit dem Metall ein und nach Verschwinden des Br wurde das $ThBr_4$, Th und auch schon etwas Subbromid enthaltende Rohrstück abgeschmolzen. Die 2. Reaktionsstufe wurde durch Erhitzen auf 540° während 3 Stdn. durchgeführt und schließlich durch 20stündiges Erhitzen auf 600° völlige Homogenisierung erreicht.

Das $ThBr_3$ erwies sich als dem ThJ_3 ähnlich, schwarz mit bräunlichem Schimmer, ist ebenso hygroskopisch, aber außerdem stark pyrophor und verbrennt an der Luft unter starker Lichterscheinung. Auch die Reaktion mit Wasser ist sehr heftig und führt zuerst zu tintenschwarzen, dann unter Wasserstoffentwicklung aufhellenden Lösungen. Die Reinheit ist wegen der stärkeren Wandreaktion etwas geringer als die des Trijodids. Der beste Wasserstoffwert war 0,83, das Verhältnis Th : Br in diesem Falle 1 : 2,80.

Die unterste Bildungstemperatur wurde mit 500° ermittelt. Eine Reaktionsdauer von 15 Stdn. bei 570° führte schon zu brauchbaren Präparaten. Bei 595° beginnt im Vak. unter ständigem Abpumpen der Zerfall nach $2\,ThBr_3 = ThBr_4 + ThBr_2$. Die günstigste Temp. für das Absublimieren des Tetrabromids wurde mit 620° bestimmt. Von drei analysierten Präparaten des Rückstandes $ThBr_2$ war das beste Verhältnis Th : Br 1 : 2,11, Th : H 1,75 statt 1 : 2. Die Verbindung gleicht äußerlich dem $ThBr_3$. Bei 640° beginnt die Zersetzung nach $2\,ThBr_2 = ThBr_4 + Th$.

5. *$ThCl_3$ und $ThCl_2$.*

Auch für die Darstellung des $ThCl_3$ erwies sich die Totalsynthese als der beste Weg. Es war jedoch zur Ermöglichung einer genauen Chloreinwaage eine geänderte Apparatur notwendig. Ein unten geschlossenes Supremaxrohr von zirka 25 cm Länge wurde in der Hälfte und im oberen Viertel verengt, vom mittleren Rohrteil ging ein unten geschlossener Ansatz rechtwinklig 4 cm horizontal und dann 10 cm parallel dem Hauptrohr nach unten. Chlor wurde im untersten Rohrteil kondensiert, dann der Apparat bei andauernder Kühlung mit flüssiger Luft evakuiert und am obersten Ende verschmolzen, das Chlor auftauen gelassen und durch Wägung die Einwaage bestimmt. Dann wurde das Chlor in das seitliche Ansatzrohr überdestilliert und nach Aufsprengen des Apparates eine Thoriumeinwaage (Th : Cl = = 1 : 3 Atome) in den unteren Rohrteil, in dem zuerst das Cl war, gemacht. Nun wurde evakuiert und der Apparat bei der oberen Verengung abgeschmolzen, dann die Reaktion nach Erwärmung des Metalles auf 250° durch langsame Erwärmung des Chlors eingeleitet, wobei sich wieder schon in dieser Stufe zum Teil Subhalogenid bildete. Die eigentliche Reduktion wurde

bei Erwärmen ab 580° festgestellt, Umsetzung zur völligen Homogenität erfolgte binnen 20 Stdn. bei 620°.

Das $ThCl_3$ gleicht äußerlich dem Bromid und Jodid, die Empfindlichkeit gegen Luft ist geringer als bei ersterem, hingegen die gegen Feuchtigkeit größer. Die schwarzen, unter dem Mikroskop traubenförmigen Aggregate zerfließen sehr rasch unter Abscheidung schwarzer Teilchen, welche aus Si oder $ThSi_2$ bestehen. Die Analyse ergab ein gutes Th : Cl-Verhältnis von 1 : 3,03, während das H-Äquivalent mit 0,76 statt 1,0 etwas tief blieb.

Versuche, das $ThCl_3$ aus $ThCl_4$ mit im Hochvak. entgastem Th herzustellen, also nur thermisch und nicht halogenaktiviertem Metall, führten zu gänzlich unbefriedigender Reduktion, Wasserstoffwerten bis nur 0,2 entsprechend. Relativ günstig verlief ein Versuch, die thermische Aktivierung mit der durch Quecksilber zu kombinieren, welcher ein Verhältnis Th : Cl : H = 1 : 2,84 : 0,82 ergab.

Die thermische Zersetzung des $ThCl_3$ zu Tetra- und Dichlorid beginnt bei 630°. Das durch Absublimieren des $ThCl_4$ erhaltene Produkt ist wieder äußerlich gleich dem Trichlorid. Der Wasserstoffwert ist entsprechend der stärkeren Wandreaktion des Chlorids nicht mehr sehr gut, es kommt auch dazu, daß sich schon bei 670° die Disproportionierung zu Tetrachlorid und Metall anschließt. Die Analysen des $ThCl_2$ ergaben zwar gute Th : Cl-Verhältnisse, wie 1 : 2,05, aber das H-Äquivalent blieb mit 1,42 beträchtlich unter dem theoretischen Wert von 2,0.

Ein weiterer Weg zur Darstellung von $ThCl_2$ wäre der durch Totalsynthese aus den Elementen. Wegen der außerordentlich starken Einwirkung von $ThCl_4$ auf das Glas, bedingt durch die hohe Reaktionstemperatur und notwendige lange Erhitzungsdauer, insbesondere da kein besonders reines Metall zur Verfügung stand, so daß Oxychloridbildung nicht ausgeschlossen werden konnte, ergaben entsprechende Versuche keine besseren Ergebnisse als die thermische Zersetzung des Trichlorids. Es ist nicht zu erwarten, daß in Glas- oder Quarzapparaturen überhaupt bessere Resultate erzielt werden können.

C. Folgerungen für die Ordnung des Periodensystems.

Die chemischen Eigenschaften der seit 1940 entdeckten Transurane lassen ihre Einordnung in die 7. und 8. Gruppe des Periodensystems wegen des Nichtauftretens der entsprechenden hohen Wertigkeitsstufen nicht sinnvoll erscheinen. Die sonstigen Möglichkeiten der Einordnung wurden schon vor, insbesondere aber nach Entdeckung der Transurane vielfach diskutiert[16]. Besonders *Seaborg*[17], an der Entdeckung maßgeb-

[16] Zusammenfassung bei *K. Starke*, Naturwiss. **34**, 69 (1947); vgl. ferner *M. Haissinsky*, J. Chim. physique **47**, 415 (1950).

[17] *G. T. Seaborg*, Chem. Engng. News **23**, 2190 (1945).

lich beteiligt, erklärte ihr Verhalten aus dem Einbau der entsprechend der steigenden Ordnungszahl hinzukommenden Elektronen in das 5 f-Niveau, an Stelle des 6 d-Niveaus. Diese Elektronen sind dadurch fester gebunden und ihr Charakter als Valenzelektronen geht verloren. *Seaborg* schlug dementsprechend vor, alle Elemente nach Actinium in Analogie zu den Lanthaniden als Actinide zusammenzufassen. Diese Bezeichnung wird jetzt bereits vielfach verwendet, auch die Namengebung einiger Transurane weist auf diese zum Teil zweifellos bestehende Analogie hin.

Ein wesentliches Ziel unserer Arbeit war, die Berechtigung dieser Auffassung für das Thorium zu prüfen, welches nach *Seaborg*s Auffassung das erste Actinid ist. Die übliche Zusammenfassung der Lanthanide beruht darauf, daß sie als gemeinsames Kennzeichen f-Elektronen besitzen und dadurch bevorzugt die stabile dritte Wertigkeitsstufe und in dieser weitgehend ähnliche chemische Eigenschaften aufweisen. Trotz der Stabilität der vierten Wertigkeitsstufe des Th wäre es möglich gewesen, daß die chemischen Eigenschaften seiner dritten Wertigkeitsstufe Ähnlichkeiten mit dem Ac oder Analogien mit dem Verhalten des Ce im dreiwertigen Zustand als erstem Element der Lanthanide ergeben, wodurch die Berechtigung, Th als Actinid zu bezeichnen, erhärtet würde. Dies ist nun aber keineswegs der Fall. Die schwarze Farbe der Thoriumtrihalogenide und die Instabilität, besonders die Oxydation durch Wasser, verneinen diese Beziehungen völlig (Ac und Ce im dreiwertigen Zustand sind gegen Wasser stabil und farblos bzw. schwach gefärbt). Sie bestätigen aber die Zugehörigkeit des Th zur vierten Gruppe des Periodensystems, da die Eigenschaften der Zirkon- und Hafniumtrihalogenide äußerst ähnlich sind.

Diesen chemischen Tatsachen entsprechen auch verschiedene spektroskopische Untersuchungen, über welche *Meggers*[18] zusammenfassend berichtet hat, sowie Berechnungen von *Cap*[19] auf wellenmechanischer Grundlage, welche keinen Hinweis auf das Vorliegen von f-Elektronen im Normalzustand von Th oder seiner Ionen ergeben. Für angeregte Zustände, die aber chemisch belanglos sind, liegen verschiedene Angaben vor[18, 20].

Es hat also das Th weder in physikalischer, noch in chemischer Hinsicht Beziehungen zum Ac, die dem identischen Aufbau der beiden äußeren Elektronenschalen des La und Ce sowie den praktisch gleichen chemischen Eigenschaften ihrer dreiwertigen Verbindungen entsprechen. Daher ist eine Einbeziehung des Th in eine Actinidengruppe, welche eine

---

[18] *W. F. Meggers*, Science (New York) **105**, 507 (1947).

[19] *F. Cap*, Exper. **6**, 291 (1950).

[20] *P. Klinkenberg* und *R. Lang*, nach *R. E. Conninck*, J. chem. Soc. London **1949**, Suppl. 235.

Analogie zur Lanthanidengruppe bedeuten soll, nicht sinnvoll. Dies haben wir schon in unserer ersten Mitteilung[1] betont.

Damit soll aber nicht gegen jede Zusammenfassung von Actiniden Stellung genommen werden. Die Transurane, welche infolge des Einbaues von f-Elektronen bevorzugt dreiwertig auftreten, das sind Am, Cm und die folgenden bisher bekannten Elemente, wird man berechtigt als Actinide im engsten Sinne bezeichnen können. Actinide im weiteren Sinne kann man darüber hinaus die Elemente nennen, bei welchen sich der Einbau von f-Elektronen durch Bevorzugung von solchen Wertigkeitsstufen kenntlich macht, die niederer sind, als sich aus der normalen Einordnung in höhere Gruppen mit steigender Ordnungszahl ergibt. Das sind also Np und Pu. Diese Bezeichnung „Actinide im weiteren Sinne" deckt sich mit der „Transurane", solange nicht Elemente gefunden werden, die keine f-Elektronen mehr enthalten. Das ist für Element 104 zu erwarten, welches kein Actinid mehr sein wird. Dieses Element wird übrigens auf Grund einer „Actinidenkontraktion" einen kleineren Ionenradius haben als das Th und sich in seinen chemischen Eigenschaften mehr an das Hf und Zr anschließen.

Es ergibt sich jedenfalls hieraus, daß die Einordnung von „Actiniden" in das Periodensystem, abgesehen von der völlig unpassenden als Ekaosmium usw., nicht so erfolgen darf, daß die 7. Periode mit Ac endet und alle Elemente ab Th nur in einer Nebentabelle unter den Lanthaniden angeführt werden. Das Periodensystem ist deshalb so wichtig, weil es — und nur wenn es — die Aufgabe erfüllt, die Periodizität der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente klar herauszustellen, so daß einerseits möglichst alle bestehenden Analogien herausgelesen werden können, anderseits aber die Gefahr von Fehlschlüssen möglichst vermieden wird. Das letztere ist z. B. bei der Anordnung der Lanthanide in c-Gruppen 1 bis 7 nach *Schenk*[21] nicht der Fall, welche darum unzweckmäßig erscheint. Die engen Beziehungen von Th, Pa und U zu den Gruppen 4 a, 5 a und 6 a, welche durch die vorstehende Arbeit für das Th noch erhärtet werden, müssen jeder Aufstellung des Periodensystems durch Einordnung in diese Gruppen zu entnehmen sein. Dem kommt die bloße Anordnung in einer Nebentabelle mit den Lanthaniden nicht nach. Allen Erfordernissen entspricht wohl am ehesten, die 7. Periode in bisher üblicher Weise bis Uran anzuführen, an Stelle von Np (93) aber, wie bei La, einen Hinweis auf eine Nebentabelle zu bringen und darin die Lanthanide sowie, mit Np unter Pm (61) beginnend, die Actinide im weiteren Sinne der obigen Ausführungen einzusetzen. Eine Bezifferung der Nebentabelle entsprechend den ersten sieben Gruppen des Systems, so daß z. B. Ce Gruppe 4 und Pm sowie

[21] *P. W. Schenk*, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 52 (1949).

Np Gruppe 7 zugeordnet sind, trägt wesentlich dazu bei, die — in engeren Grenzen als im übrigen System — bestehenden Analogien aufzuzeigen, die *Klemm*[22] für die Lanthanide nachgewiesen hat und deutlicher bei den Actiniden auftreten.

Zusammenfassung.

Die Darstellung von ThJ_3, ThJ_2, $ThBr_3$, $ThBr_2$, $ThCl_3$ und $ThCl_2$ wird beschrieben, welche am besten durch Totalsynthese aus den Elementen erfolgt. Die erreichte Reinheit sinkt gegen die Chloride ab. Die auftretenden Nebenreaktionen mit SiO_2 zu $ThOJ_2$ und Si sowie $ThSi_2$ werden geklärt, sowie das Verhalten von Th-Metall verschiedenen Sauerstoffgehaltes. Die Folgerungen aus den Eigenschaften der Verbindungen des dreiwertigen Thoriums für die Ordnung des Periodensystems, insbesondere der sogenannten Actinidengruppe, wird diskutiert.

Wir sind dem Metallwerk Plansee, Reutte, und den Treibacher Chemischen Werken für Überlassung von Th-Proben zu Dank verpflichtet.

---

[22] *W. Klemm*, Z. anorg. allg. Chem. **189**, 345 (1929).

Zur Kenntnis der Sulfosäureester.

III. Über die Alkylierung von Phenolen mit p-Toluolsulfosäureestern.

Von

F. Drahowzal und **D. Klamann.**

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 7. März 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Die p-Toluolsulfosäureester sind als Alkylierungsmittel bereits lange bekannt. Merkwürdigerweise wurde aber bisher nie versucht, höhere Ester als die Hexylverbindungen zur Alkylierung heranzuziehen. Zufolge widersprechender Literaturangaben mußten bei unseren Versuchen erst die Methoden zur Einführung niederer Alkyle überprüft werden, ehe mit höheren Alkyl-p-toluolsulfonaten gearbeitet werden konnte.

Z. Földi[1] setzte zur Alkylierung von Phenolen Benzolsulfosäureester nicht nur mit wäßr. Phenolatlösung um, sondern wandte außerdem sowohl absolut alkohol. Phenolatlösungen wie auch andere Lösungsmittel (vor allem Aceton) an. In letzterem Falle wurde entweder das getrocknete Alkaliphenolat in Aceton gelöst oder nach *Claisen* und *Eisleb*[2] ein Gemisch von Phenol, Aceton und wasserfreiem Kaliumkarbonat auf den Ester einwirken lassen.

Die Reaktion der p-Toluolsulfosäureester mit wäßr. Phenolatlösungen wurde von einer Großzahl von Verfassern angewandt[3]. Von *Finci* wurde ausdrücklich betont, daß keine alkohol. Lösung notwendig sei. Dagegen berichten *K. H. Slotta* und *W. Francke*[4], daß Phenole mit p-Toluol-

---

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1839 (1920).

[2] *L. Claisen* und *O. Eisleb*, Liebigs Ann. Chem. **401**, 30 (1913).

[3] *C. Finci*, Ann. Chim. applicata **15**, 41. — *F. Ullmann* und *P. Wenner*, Liebigs Ann. Chem. **327**, 120 (1903). — *W. Ismailski* und *B. Rassorenow*, J. russ. physik.-chem. Ges. **52**, 359 (1920). — *G. R. Clemo* und *W. H. Perkin* jr., J. chem. Soc. London **121**, 642 (1922). — *V. C. Sekera* und *C. S. Marvel*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 345 (1933).

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 678 (1930).

sulfosäureestern in 25%iger wäßr. Natronlauge nur zu 30% alkyliert werden und auch die Methode von *Claisen* und *Eisleb* wenig günstig sei. Es wäre daher notwendig, die p-Toluolsulfosäureester in alkohol. Lösung mit Ätzkali bei Wasserbadtemperatur umzusetzen.

Wir haben festgestellt, daß Phenole mit p-Toluolsulfosäureestern am günstigsten in wäßr. Natronlauge alkyliert werden. Die Ester sind wesentlich reaktionsfreudiger als die Halogenide, so daß in dieser Weise auch hohe Alkylreste sehr rasch und ohne besondere Schwierigkeiten eingeführt werden konnten. Bei höheren Alkylen (mit über 12 C-Atomen) bildete sich eine geringe Menge des entsprechenden Alkohols durch Verseifung des Esters zurück. Dieser konnte aber leicht (z. B. durch Umkristallisieren) aus dem Äther entfernt werden.

Während die Alkylierung mit primären ein- und mehrwertigen aliphatischen p-Toluolsulfosäureestern auch bei den erstmalig durchgeführten Reaktionen mit höheren Alkylderivaten keinerlei Schwierigkeiten bereitete, gaben die Sulfosäureester sekundärer Alkohole schlechtere Ausbeuten. Bei den Estern cycloaliphatischer Alkohole sanken diese sogar auf etwa 20% d. Th. In diesen beiden Fällen war während der Reaktion deutlich der Geruch nach Olefin zu bemerken. (Die von uns optimal gefundenen Bedingungen werden im Versuchsteil tabellarisch gebracht.)

Bei Allylierungen trat vor allem bei zu hohen Temperaturen Polymerisation ein. Der reaktionsfähige p-Toluolsulfosäurebenzylester neigte sehr zu Nebenreaktionen, so daß wir in wäßr. Medium nur wenig Benzylphenyläther erhielten. In diesem einzigen Fall war der Umsatz mit einer absolut alkohol. Lösung des Natriumphenolats vorteilhafter.

Wir haben Methylierungen der drei Kresole, Nitro- und Chlorphenole unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt. Es zeigte sich dabei, daß den Säurecharakter des Phenols erhöhende Substituenten (Halogene, Nitrogruppen) vor allem in o-, aber auch in p-Stellung die Alkylierung des Hydroxyls am meisten behindern. In o-Stellung zum phenolischen Hydroxyl wirkte allerdings schon eine Methylgruppe etwas störend (vgl. Tabelle 3). Unsere diesbezüglichen Beobachtungen stimmen im allgemeinen mit den von *Földi*[1] bei den Benzolsulfosäureestern festgestellten überein.

Mit dem p-Toluolsulfosäuremethyl- und -äthylester haben wir auch mehrwertige Phenole alkyliert, wobei jeweils eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert werden konnten.

Aromatische p-Toluolsulfosäureester reagierten sehr träge und alkylierten in Gegenwart von wäßr. Lauge kaum. Aber auch in absolut alkohol. Lösung setzten sich z. B. äquimolare Mengen Natriumphenolat und Phenylester nur zum geringen Teil zum Diphenyläther um, während viel Ester unverändert blieb.

Da es sich gezeigt hatte, daß bei den Alkylierungen mit p-Toluolsulfosäureestern ein allmähliches Zusammenbringen der einzelnen Komponenten nicht erforderlich war und daß weiter fast alle Umsetzungen in wäßrig-alkoholischer Lösung glatt verliefen, haben wir auch erfolgreich versucht, von p-Toluolsulfochlorid, Alkohol und Phenol ausgehend, direkt die entsprechenden Äther darzustellen. Es war hierzu nötig, das nach der Umsetzung des Sulfochlorids mit dem Alkohol resultierende Reaktionsgemisch auf die für eine optimale Alkylierung erforderliche Alkalikonzentration einzustellen, bevor das Phenol zugesetzt wurde. Mußte der Ester mit Pyridin dargestellt werden, erwies sich eine solche Vereinfachung der Ätherdarstellung nicht günstig, da die Bildungsgeschwindigkeit von Pyridiniumverbindungen beträchtlich mit der Alkylierung konkurrierte (vgl. Tabelle 4).

Experimenteller Teil.

Phenetol. 19 g (0,2 Mol) Phenol wurden in 65 ccm 3 n Natronlauge (0,2 Mol NaOH) gelöst, mit 40 g Äthyl-p-toluolsulfonat versetzt und 1 Std. am siedenden Wasserbad unter Rückfluß und Rühren erhitzt. Dann wurden 10 ccm 6 n NaOH hinzugefügt und 30 Min. weiter erhitzt wie oben. Nach dem Erkalten wurde die obere organische Schicht mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit verd. NaOH und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde das Produkt im Vak. destilliert. Ausbeute: 19,2 g Phenyläthyläther (78,7% d. Th.); n_D^{20}: 1,5075.

Tabelle 1. Methylierungen und Äthylierungen des phenolischen Hydroxyls.

Äther	Einsatzmengen in Mol		Konzentration der NaOH	Reaktions-Temp. in °C	Ausbeute in % d. Th.	Bemerkungen
	Phenol	Ester				
Anisol	0,2	0,2	2 n	70—90	82,7	—
Guajakol	0,5	0,5	3 n	70—90	46,0	in N_2-Atmosphäre; Nebenprodukt: 26% Veratrol
Veratrol	0,2	0,4	2 n	70—90	75,4	in N_2-Atmosphäre
Nerolin	0,1	0,1	2 n	70—90	96,3	—
p-Methoxyacetophenon	0,475	0,48	3 n	70—90	85,0	—
o-Methoxybenzaldehyd	0,2	0,2	3 n	70—90	70,0	—
Hydrochinondimethyläther	0,2	0,4	2 n	70—90	77,8	in N_2-Atmosphäre
Phenetol	0,2	0,2	3 n	95	78,7	—
Nerolin Neu	0,2	0,2	3 n	95	90,0	—
Hydrochinondiäthyläther	0,2	0,4	3 n	95	85,0	in N_2-Atmosphäre

In entsprechend gleicher Weise wurden die Produkte der Tabelle 1 dargestellt. Die Alkylierung mit Sulfosäureestern sekundärer Alkohole wurde am besten bei niederen Temp. durchgeführt. Nach Zusatz des Laugenüberschusses wurde in diesen Fällen nur kurz auf Temp. von 60 bis 80° erwärmt.

n-Hexylphenyläther. 19 g Phenol (0,2 Mol) wurden in 32 ccm 6 n NaOH (0,2 Mol) gelöst und mit 52 g n-Hexyl-p-toluolsulfonat (0,2 Mol) versetzt. Unter Rühren wurde dieses Gemisch 1 Std. im Ölbad von 150° auf etwa 115° zum Sieden erhitzt. Darnach wurden weitere 10 ccm 6 n NaOH hinzugefügt und 15 Min. wie oben erhitzt. Vor dem völligen Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, erkalten gelassen, ausgeäthert und in der üblichen Weise weiteraufgearbeitet. Durch zweimalige Vakuumdestillation bei 113 bis 114°/9 mm wurden 29,96 g n-Hexylphenyläther erhalten (84,2% d. Th.); n_D^{20}: 1,4921.

Ebenso wurden die Äther in Tabelle 2 erhalten.

Allylphenyläther. Je 0,2 Mol Allyl-p-toluolsulfonat, Phenol und 6 n NaOH wurden gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch von selbst auf 45 bis 50° erwärmte. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch erkalten gelassen, mit Äther ausgezogen und wie üblich weiterbehandelt. Bei einer derartigen Durchführung konnten 15,7 g Allylphenyläther erhalten werden, das sind 58,6% d. Th.

Benzylphenyläther. Bei der Behandlung von wäßr. Phenolatlösungen mit Benzyl-p-toluolsulfonat in einer der Darstellung des Allylphenyläthers ähnlichen Reaktion konnten stets nur hochsiedende Gemische verschiedener Körper erhalten werden. Es wurde daher die Darstellung in absol. Alkohol versucht.

Tabelle 2. Alkylierungen des phenolischen Hydroxyls mit Sulfosäureestern höherer, mehrwertiger und substituierter Alkohole.

Produkt	Einsatzmengen in Mol		Reaktions-Temp. in °C	Ausbeute in % d. Th.	Bemerkungen
	Phenol	Ester			
n-Propylphenyläther	0,2	0,2	115	78,0	—
n-Butylphenyläther	0,2	0,2	115	79,2	—
iso-Amylphenyläther	0,2	0,2	115	79,1	—
n-Hexylphenyläther	0,2	0,2	115	84,2	—
n-Octylphenyläther	0,1	0,1	115	83,0	—
n-Dodecylphenyläther	0,1	0,1	115	85,0	—
n-Octadecylphenyläther	0,1	0,1	115	66,0	—
iso-Propylphenyläther	0,2	0,2	60—80	55,5	—
Cyclohexylphenyläther	0,1	0,1	60—80	17,0	—
1,2-Diphenoxyäthan	0,2	0,1	105	84,0	aus Glykoldi-p-toluolsulfonat
1,6-Diphenoxyhexan	0,2	0,1	108	98,0	aus Hexandiol-(1,6)-di-p-toluolsulfonat
1-Methoxy-2-phenoxyäthan	0,2	0,2	95	76,8	aus 2-Methoxyäthyl-p-toluolsulfonat
2-Chloräthylphenyläther	0,2	0,2	110	81,0	—

Tabelle 3. Substituenteneinfluß bei der Methylierung des phenolischen Hydroxyls.

Produkt	Sdp. in °C/mm Hg	n_D^{20}	Schmp. in °C	Ausbeute in % d. Th.
o-Nitroanisol	134/9	1,5616	—	65,0
m-Nitroanisol	121—123/8	—	38	94,2
p-Nitroanisol	—	—	52	85,0
Methyl-o-tolyläther	55,5/9,5	1,5183	—	76,0
Methyl-m-tolyläther	56,5/9	1,5147	—	86,0
Methyl-p-tolyläther	56,2/9	1,5132	—	83,0
o-Chloranisol	77—78/10	1,5451	—	63,0
m-Chloranisol	70/9	1,5365	—	86,0
p-Chloranisol	71,5/9	1,5351	—	82,7

Tabelle 4. Alkylierung mit p-Toluolsulfosäureestern ohne Isolierung derselben.

Äther	Einsatzmengen in Mol			Reaktions-		Einsatzmengen in Mol		Alkylierungstemp. in °C	Ausbeute in % d. Th. bez. auf	
	Sulfochlorid	Alkohol	NaOH	Temp. °C	Zeit Stdn.	Phenol	NaOH		S. Ch.	Phenol
Nerolin Neu	0,25	0,45	0,25	15	3	0,2	0,2	95	77	96
Propylphenyl	0,66	1	2,5	35	1/2	0,66	—	115	74	74
iso-Butylkresyl	0,66	1	2,5	35	1/2	0,66	—	115	75	75
n-Butylphenyl	0,25	0,25	0,25	15 bis 20	4	0,2	0,2	115	67	84
n-Butylphenyl	0,25	0,25	—	— 5 bis — 2	4	0,2	0,45	95	46,2	57,7[5]

4,8 g Natrium (0,2 Mol) wurden in 100 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 19 g frisch destilliertem, wasserfreiem Phenol (0,2 Mol) versetzt. Zu dieser absolut alkohol. Phenolatlösung wurden 52,4 g Benzyl-p-toluolsulfonat (0,2 Mol) hinzugefügt und dieses Gemisch unter Rühren 2 Stdn. bei 60 bis 70° gehalten. Nach Zusatz von Wasser fiel der Benzylphenyläther aus, wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Es wurden 36,4 g erhalten (98,8% d. Th., Schmp. 39°). Vor Zugabe des Wassers konnte auch ein Großteil des Alkohols abdestilliert werden.

Versuche zur Untersuchung des Substituenteneinflusses.

Um den Substituenteneinfluß studieren zu können, wurden die in Tabelle 3 angeführten Methylierungen in der folgenden Weise durchgeführt: Es wurden

[5] Darstellung des Esters mit 0,5 Mol Pyridin.

durchwegs 0,2 Mol des betreffenden Phenols in 65 ccm 3 n NaOH (0,2 Mol) gelöst und mit 37,5 g p-Toluolsulfosäuremethylester (0,2 Mol) versetzt. Dieses Gemisch wurde in allen Fällen 30 Min. bei 60 bis 70° gerührt, dann mit 10 ccm 6 n NaOH versetzt und 30 Min. am Wasserbad unter Rückfluß und Rühren erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die sich abscheidenden Produkte in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit NaOH und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren und Abdampfen des Äthers wurde im Vak. destilliert.

Alkylierung mit p-Toluolsulfosäureestern ohne Isolierung derselben.

Nerolin Neu. 47,5 g p-Toluolsulfochlorid (0,25 Mol) und 20 g Äthylalkohol (0,45 Mol) wurden bei 15° mit 40 ccm 25%iger NaOH versetzt und 3 Stdn. bei 15° gerührt. Darnach wurden 29 g β-Naphthol (0,2 Mol), 8 g Ätznatron (0,2 Mol) und 10 ccm Wasser hinzugefügt, so daß eine etwa 4 n Natronlaugekonzentration erreicht wurde. Dieses Gemisch wurde 30 Min. am siedenden Wasserbad erhitzt, mit 10 ccm 6 n NaOH versetzt und abermals 30 Min. wie oben erhitzt. Die nach dem Erkalten gebildete Kristallmasse wurde abgesaugt, mit verd. NaOH und Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 33,0 g β-Naphthyläthyläther, Schmp. 36°. Auf eingesetztes β-Naphthol bezogen, betrug die Ausbeute 96% d. Th., auf p-Toluolsulfochlorid bezogen, 77% d. Th.

In entsprechender Weise wurden die Versuche der Tabelle 4 durchgeführt.

n-Butylphenyläther. 18,5 g n-Butylalkohol (0,25 Mol) und 40 g Pyridin (0,5 Mol) wurden bei — 5° unter Rühren mit 47,5 g p-Toluolsulfochlorid (0,25 Mol) versetzt und 4 Stdn. bei — 5 bis — 2° gerührt. Darnach wurden 19 g Phenol (0,2 Mol), 32 ccm 6 n NaOH (0,2 Mol) und 10 g Ätznatron (0,25 Mol) hinzugefügt und unter Rühren 1 Std. am siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Zugabe weiterer 10 ccm NaOH und kurzem Erhitzen wurde erkalten gelassen, mit Wasser und Salzsäure versetzt und ausgeäthert. Nach Ausschütteln der ätherischen Schicht mit HCl, NaOH und Wasser wurde diese getrocknet. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 17,3 g n-Butylphenyläther mit dem Sdp. 88°/9,5 mm und n_D^{20} : 1,4978 gewonnen. Ausbeute, bezogen auf Phenol, 57,7% d. Th., auf p-Toluolsulfochlorid und Butanol 46,2% d. Th.

Zusammenfassung.

Die bisher nur zur Einführung niederer Alkylreste verwendeten p-Toluolsulfosäureester werden erstmalig auch zur Darstellung von höheren Alkylphenyläthern herangezogen. Der Substituenteneinfluß wird festgestellt.

Es wird mitgeteilt, daß zur Darstellung solcher Äther keine Isolierung der Sulfosäureester erforderlich ist.

Zur Kenntnis der Sulfosäureester.

IV. Über die Alkylierung von Alkoholen, Merkaptanen und Thiophenolen mit p-Toluolsulfosäureestern.

Von

F. Drahowzal und **D. Klamann.**

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 30. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1951.)

Die Alkylierung aliphatischer Hydroxylgruppen mit Hilfe von p-Toluolsulfosäureestern ist nur sehr selten, wohl wegen der geringen Aussicht auf befriedigende Ergebnisse, versucht worden. *G. R. Clemo* und *W. H. Perkin* jr.[1], sowie *J. Ferns* und *A. Lapworth*[2] alkylierten lediglich Benzylalkohol. *L. Blanchard*[3] erhielt Methyläther von Chloralkoholen durch mehrstündiges Erhitzen derselben auf 150° mit Methyl-p-toluolsulfonat, und *J. Ferns* und *A. Lapworth* setzten Natriumäthylat und Phenyl-p-toluolsulfonat zu Phenetol um. *M. S. Morgan* und *L. H. Cretcher*[4] stellten noch fest, daß in Gegenwart von Äthylalkohol Sulfosäureäthylester mit Natriumäthylat nach einer Reaktion II. Ordnung reagieren.

Ebenso spärlich sind die Angaben über die Alkylierung von Merkaptanen und Thiophenolen. *H. Gilman* und *N. J. Beaber*[5] haben den p-Toluolsulfosäure-äthyl- und -2-chloräthylester in Gegenwart von 15- bis 20%iger Natronlauge auf diese einwirken gelassen. *K. H. Slotta* und *W. Franke*[6] dagegen haben Propyl- sowie Butyl-p-tolylsulfid durch Erhitzen mit der berechneten Menge Ester und Ätzkali erhalten, wobei sie nicht in allen Fällen Alkohol als Lösungsmittel verwenden mußten. An

---

[1] J. chem. Soc. London **121**, 642 (1922).
[2] J. chem. Soc. London **101**, 273 (1912).
[3] Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 824 (1927).
[4] J. Amer. chem. Soc. **70**, 375 (1948).
[5] J. Amer. chem. Soc. **47**, 1449 (1925).
[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 678 (1930).

höheren Alkylierungen wurden unseres Wissens nur einmal eine solche von *J. Kenyon* und Mitarbeitern[7] beim Thiophenol mit dessen Natriumsalzlösung in Alkohol und dem β-Octyl- und Benzylmethylcarbinol-p-toluolsulfonat durchgeführt.

Trotz der geringen Aussicht auf Erfolg haben wir der Vollständigkeit halber auch die Alkylierung aliphatischer Alkohole versucht. Die noch billigen niederen Alkohole können dabei einfach im Überschuß angewandt werden und so gleichzeitig als Lösungsmittel dienen. Ihr Lösevermögen für Ätzalkalien genügte auch, um mit solch einem im Überschuß verwandten Alkohol entsprechend konzentrierte alkoholische Laugen herzustellen, die dann mit den verschiedensten p-Toluolsulfosäureestern in der Siedehitze umgesetzt wurden. Es konnte aber auch dem wasserfreien Alkohol die nötige Menge Natrium zur Bildung des Alkoholates zugesetzt und diese Lösung wie oben mit einem Ester zur Reaktion gebracht werden. Die Ausbeuten waren nach beiden Arbeitsweisen etwa gleich und betrugen zirka 70 bis 80% d. Th. Die erstgenannte Darstellungsart hatte den Vorteil, daß der benötigte Alkohol nicht absolutiert zu werden brauchte.

Bei den wesentlich kostbareren höheren aliphatischen Alkoholen, die außerdem Ätzalkalien kaum lösen, wurden Natriumalkoholate in Gegenwart von Benzol hergestellt, die dann mit dem Sulfosäureester bei Siedetemperatur des Reaktionsgemisches umgesetzt wurden.

Die so dargestellten höheren Äther enthielten aber stets noch Alkohole, die sowohl von einer unvollständigen Umsetzung des Alkoholats als auch von teilweiser Verseifung der Ester herstammten. Dieser Alkoholgehalt der Dialkyläther stieg mit zunehmendem Molekulargewicht der Alkylreste und mußte durch Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure entfernt werden.

Sekundäre Alkohole ließen sich ebenfalls alkylieren, und es konnte auch mit deren p-Toluolsulfosäureestern alkyliert werden. Bei der Darstellung des n-Propyl-iso-propyläthers ergab n-Propylalkohol mit dem iso-Propyl-p-toluolsulfonat alkyliert etwas schlechtere Ausbeuten als der iso-Propylalkohol mit n-Propyl-p-toluolsulfonat. Dies läßt erkennen, daß der Unterschied in der Alkylierbarkeit zwischen primärem und sekundärem Hydroxyl nicht so groß ist, wie die Wirksamkeit als Alkylierungsmittel beim Übergang zum sekundären Alkohol-p-toluolsulfonat absinkt. Unsere Versuche zur Darstellung des Äthylbenzyläthers mit dem Äthyl-p-toluolsulfonat bestätigten sowohl die Angaben von *Clemo* und *Perkin*[1] als auch die von *Ferns* und *Lapworth*[2].

Nachdem sich Phenole in wäßrig-alkalischer Lösung glatt alkylieren ließen, wurde versucht, auch die sich ähnlich verhaltenden Thiokörper

[7] *J. Kenyon, H. Phillips* und *V. P. Pittman*, J. chem. Soc. London **1935**, 1072.

umzusetzen. Tatsächlich konnten auch hier vorzügliche Ausbeuten erzielt werden, wobei selbst die Einführung von Dodecylresten leicht gelang, ohne daß eine Änderung des für die Phenolalkylierung ausgearbeiteten Verfahrens nötig war[8]. Besonders sei nur auf die guten Ausbeuten an Äthylen-bis-p-tolylsulfid hingewiesen, das durch Alkylierung von p-Thiokresol mit dem Glykoldiester erhalten wurde.

Bei der Darstellung des n-Dodecylbutylsulfids mit Hilfe des Dodecyl-p-toluolsulfonats waren 13,3% des eingesetzten Esters in Di-n-dodecylsulfid übergegangen. Ob sofort ein Austausch der Alkylgruppe des Esters mit der des Merkaptans oder erst nachträglich mit der des schon gebildeten Dodecylbutylsulfids erfolgt, muß noch untersucht werden.

Ähnlich wie beim n-Propyl-iso-propyläther konnte auch beim n-Butyl-iso-propylsulfid entweder Butylmerkaptan mit dem iso-Propylester oder iso-Propylmerkaptan mit dem Butylester alkyliert werden. Die hier noch viel augenscheinlichere Verbesserung der Ausbeute bei Alkylierung der sekundären Sulfhydrilgruppe mit primärem Ester (vgl. Tabelle 2) läßt vermuten, daß sekundäre Merkaptane leichter alkylierbar sind als primäre.

Experimenteller Teil.

Äthyl-n-butyläther.

In 50 ccm absol. Äthanol wurden 5 g Na (0,22 Mol) gelöst und 46 g n-Butyl-p-toluolsulfonat (0,2 Mol) zufließen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren allmählich erwärmt, wobei die Reaktion ziemlich spontan eintrat. Nach Abklingen derselben wurde noch 30 Min. am Rückflußkühler gekocht, erkalten gelassen, eine 10%ige NaCl-Lösung zugefügt und geschüttelt. Der sich nun abscheidende Äther wurde abgetrennt, mehrmals mit NaCl-Lösung gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. Ausbeute: 15,8 g Äthyl-n-butyläther vom Sdp. 90 bis 91°, d. s. 77,5% d. Th.

Methyl-n-octadecyläther.

Bei einer analogen Darstellung von 0,1 Mol Methyl-n-octadecyläther wurden 25 g eines Rohproduktes erhalten, das 30% Octadecylalkohol und 8,6% überschüssigen Octadecylester enthielt, so daß die Ausbeute an Äther nur 61% d. Th. betrug.

n-Propyl-iso-propyläther.

24 g Isopropylalkohol (0,4 Mol) wurden mit 4,6 g Na (0,2 Mol) umgesetzt und 43 g n-Propyl-p-toluolsulfonat (0,2 Mol) zugegeben. Nach Zusatz von 50 ccm Aceton wurde 2 Stdn. am Wasserbad gekocht, mit NaCl-Lösung versetzt, der gebildete Äther abgetrennt, gewaschen, getrocknet und destilliert. Ausbeute 10 g n-Propyl-iso-propyläther, d. s. 49% d. Th. bez. auf den Ester.

Der vorstehende Versuch wurde analog unter Verwendung des n-Propylalkohols und Isopropylesters wiederholt. Hierbei konnten nur 8 g des Äthers gewonnen werden (39% d. Th.).

---

[8] *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. **82**, 562 (1951).

Äthyl-n-octyläther.

13 g n-Octylalkohol (0,1 Mol) und 50 ccm trockenes Benzol wurden unter Rühren mit 2,3 g Na (0,1 Mol) versetzt und zur Beendigung der Reaktion am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde eine Lösung von 20 g Äthyl-p-toluolsulfonat (0,1 Mol) in 50 ccm Benzol hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 2 Stdn. wie oben gekocht. Nach Versetzen mit Wasser wurde die Benzolschicht abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Benzol wurde abdestilliert und der Rückstand im Vak. fraktioniert. Es wurden 6,3 g Äthyl-n-octyläther vom Sdp. 74°/9 mm gewonnen, d. s. 40,3% d. Th.

In dieser Weise wurden auch die anderen Äther der Tabelle 1 hergestellt.

Tabelle 1. Darstellung von Dialkyläthern mit p-Toluolsulfosäureestern und den Natriumalkoholaten in Benzol.

Äther	Einsatzmenge in Mol				Ausbeute in % d. Th.
	Alkohol		Ester		
Äthyl-n-octyl	n-Octyl	0,1	Äthyl	0,1	40,3
n-Butyl-n-octyl	n-Butyl	0,1	n-Octyl	0,1	52
n-Butyl-n-octyl	n-Octyl	0,1	n-Butyl	0,1	59,5
Äthylbenzyl	Benzyl	0,2	Äthyl	0,2	62

Äthyl-n-octyläther.

In 30 ccm Äthylalkohol wurden 4 g NaOH (0,1 Mol) aufgelöst und dann 29 g n-Octyl-p-toluolsulfonat hinzugefügt. Dieses Gemisch wurde 1 Std. unter Rühren und Rückfluß am Wasserbad gekocht, mit weiteren 2 g NaOH versetzt und abermals 30 Min. wie oben erhitzt. Nach Erkalten wurde mit Wasser versetzt und der abgeschiedene Äthyloctyläther in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Der durch anschließende Vakuumdestillation erhaltene Äthyloctyläther enthielt noch 10,4% n-Octylalkohol. Nach Entfernen desselben mit Schwefelsäure resultierten 11,45 g Äthyl-n-octyläther, d. s. 72,5% d. Th.

Methyl-n-octadecyläther.

In gleicher Weise wurde der Methyl-octadecyläther aus Methanol, Ätznatron und n-Octadecyl-p-toluolsulfonat hergestellt. Hier resultierten zunächst 30,3 g Rohprodukt, das 29,9% n-Octadecylalkohol und auch 9,6% überschüssigen Ester enthielt. Die Ausbeute an Methyl-n-octadecyläther betrug 68% d. Th.

Äthylbenzyläther.

22 g Benzylalkohol (0,2 Mol), 65 ccm 3 n-Natronlauge und 40 g Äthyl-p-toluolsulfonat (0,2 Mol) wurden 30 Min. unter Rühren am siedenden Wasserbad erhitzt, 10 ccm 6 n-Natronlauge hinzugefügt und abermals 30 Min. in gleicher Weise erwärmt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde bei der Vakuumdestillation in drei Fraktionen geteilt, von denen die niedrigste 22% und die zweite 51% Benzylalkohol enthielt, während die dritte aus reinem, überschüssigem Benzylalkohol bestand. Äthylbenzyläther konnte nach Entfernung des Benzylalkohols nur in einer Menge von 7,75 g erhalten werden, d. s. 28,5% d. Th.; n_D^{20}: 1,4954.

n-Dodecyl-p-tolylsulfid.

13 g p-Thiokresol, 16 ccm 6 n-Natronlauge und 34 g n-Dodecyl-p-toluolsulfonat (je 0,1 Mol) wurden unter Rühren im Ölbad von zirka 150° 45 Min. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt und das erstarrte weiße Reaktionsprodukt abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 24,3 g (83,2% d. Th.). Feine, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 31 bis 31,5°.

$C_{19}H_{32}S$ (M = 292,50). Ber. S 10,96. Gef. S 10,99.

n-Dodecyl-n-butylsulfid.

13,5 g n-Butylmerkaptan (0,15 Mol) wurden in 24 ccm 6 n-Natronlauge gelöst, mit 51 g n-Dodecyl-p-toluolsulfonat (0,15 Mol) versetzt und unter Rühren 45 Min. im Ölbad wie oben erhitzt. Nach Zusatz von 10 ccm 6 n-Lauge wurde abermals 30 Min. erhitzt, erkalten gelassen, mit Wasser versetzt und in Äther aufgenommen. Nach Waschen der Ätherlösung mit verd. NaOH und Wasser, Trocknen und Abdampfen des Äthers wurde das Produkt im Vak. fraktioniert. Hierbei wurden bei 168 bis 171°/9 mm 31,37 g Dodecylbutylsulfid mit der Refraktion n_D^{20}: 1,4648 erhalten, d. s. 81% d. Th.

$C_{16}H_{34}S$ (M = 258,49). Ber. S 12,40. Gef. S 12,57.

Der Destillationsrückstand erstarrte nach dem Erkalten und wurde aus Alkohol umkristallisiert. Die erhaltene reinweiße, kristalline Substanz (3,7 g) hatte einen Schmp. von 40 bis 41°. Ihr Mischschmp. mit Di-n-dodecylsulfid von 40 bis 41° zeigte keine Depression. Durch Schwefelbestimmung konnte sie eindeutig als Didodecylsulfid identifiziert werden. Die 3,7 g Reinsubstanz entsprachen 13,3% des eingesetzten Dodecylesters.

$C_{24}H_{50}S$ (M = 370,70). Ber. S 8,65. Gef. S 8,50.

Tabelle 2. Alkylierung von Merkaptanen und Thiophenolen mit p-Toluolsulfosäureestern.

Sulfid	Eingesetztes Merkaptan	Menge in Mol	Reaktions- Zeit Stdn.	Reaktions- Temp. °C	Ausbeute in % d. Th.	Bemerkungen
Äthyl-p-tolyl	p-Thiokresol	0,1	1/2	97°	76,0	91—92°/9 mm n_D^{20}: 1,5568
n-Butyl-p-tolyl ...	p-Thiokresol	0,1	1/2	112°	83,5	120—122°/9 mm n_D^{20}: 1,5408
n-Dodecyl-p-tolyl .	p-Thiokresol	0,1	3/4	114°	83,2	Schmp. 31—31,5° C
Äthylen-bis-p-tolyl	p-Thiokresol	0,2	3	114°	95,0	Schmp. 80° C
n-Dodecyl-n-butyl.	n-Butyl	0,15	3/4	113°	81,0[9]	168—171°/9 mm n_D^{20}: 1,4648
n-Butyl-iso-propyl.	n-Butyl	0,2	4	60—80°	75,0	78,5—79°/61 mm
n-Butyl-iso-propyl.	iso-Propyl	0,2	4	60—80°	92,5	n_D^{20}: 1,4479

[9] Nebenprodukt: 13,3% Di-n-dodecylsulfid.

n-Butyl-iso-propylsulfid.

15,2 g iso-Propylmerkaptan (0,2 Mol) wurden in 32 ccm 6 n-NaOH gelöst und mit 46 g n-Butyl-p-toluolsulfonat (0,2 Mol) 4 Stdn. am Wasserbad auf 60 bis 80° erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurden bei der Vakuumdestillation 24,4 g n-Butyl-iso-propylsulfid bei 78,5 bis 79°/61 mm erhalten (92,5% d. Th.); n_D^{20}: 1,4479.

$C_7H_{16}S$ (M = 132,26). Ber. S 24,24. Gef. S 24,52.

Analog wurden die übrigen Sulfide dargestellt (siehe Tabelle 2).

Zusammenfassung.

Die Alkylierbarkeit von Alkoholen sowie von Merkaptanen und Thiophenolen mit p-Toluolsulfosäureestern wurde studiert. Hierbei zeigte sich, daß die Sulfhydrilgruppen in ihrer Reaktionsfähigkeit weitgehendst dem phenolischen Hydroxyl gleichen. Die Alkylierung aliphatischer Alkohole bedurfte besonderer Methoden.

Über einige β,β,β-Trichlor-α-[dichlor-phenyl]-äthanole.

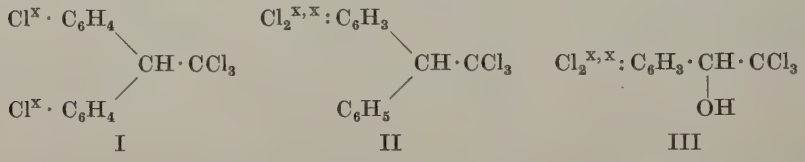
Von

R. Riemschneider[1].

Aus dem Chemischen Institut der Universität, Berlin-Dahlem.

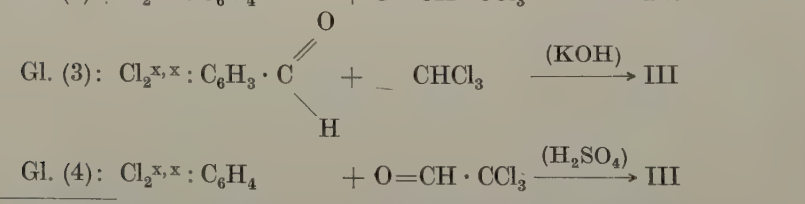
(Eingelangt am 7. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1951.)

Um die Voraussetzungen für die Synthese der bisher unbekannten, mit den β,β,β-Trichlor-α,α-bis-[x-chlor-phenyl]-äthanen [DDT-Wirkstoffen (I)] isomeren β,β,β-Trichlor-α-phenyl-α-[x,x-dichlor-phenyl]-äthane (II) zu schaffen, wurde die Herstellung einiger β,β,β-Trichlor-α-



I II III

[x,x-dichlor-phenyl]-äthanole (III) versucht[2]. Von den vier Reaktionen [Gl. (1) bis (4)], die für die Synthese von III-Isomeren vor allem in Betracht zu ziehen sind, wurden in vorliegender Arbeit die in Gl. (1) und (2) angegebenen herangezogen.



[1] Anschrift des Verfassers: Berlin-Nikolassee, Hohenzollernplatz 1.

[2] II-Isomere konnte Verfasser durch Umsetzung von β,β,β-Trichlor-α-phenyl-äthanol mit den isomeren Dichlor-benzolen bei Anwendung von konz. Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Aluminiumchlorid oder Zinntetra-

Die Anwendung der Umsetzung nach Gl. (3) erschien dem Verfasser nicht vorteilhaft, wenn auch die Reaktion von 3,4-Dichlor-benzaldehyd und Chloroform [gemäß Gl. (3)] Gegenstand einer Patentanmeldung[3] ist. Im Rahmen eigener Untersuchungen über ähnliche Kondensationen, z. B. die Umsetzung von 2-, 3- oder 4-Chlor-benzaldehyd und Chloroform, hatte sich ergeben, daß derartige Reaktionen nur in sehr schlechter Ausbeute zu den erwarteten Karbinolen führen. Die Herstellung von III-Isomeren mittels *Baeyer*-Kondensation [Gl. (4)] scheidet völlig aus, da vier der von uns herangezogenen Di- und Trichlor-benzole in Gegenwart von konzentrierter oder SO_3-haltiger Schwefelsäure überhaupt nicht mit Chloral kondensieren. Aber auch die Anwendbarkeit der *Grignard*schen sowie der Aluminiumchloridreaktion [Gl. (1) und (2)] erschien nicht von vornherein völlig gesichert: Die *Grignard*sche Reaktion ist zur Synthese von β,β,β-Trichlor-α-aryl-äthanol-Derivaten nur selten herangezogen worden; von den halogensubstituierten β,β,β-Trichlor-α-phenyl-äthanolen sind nur einige Monohalogensubstitutionsprodukte, z. B. das β,β,β-Trichlor-α-[4-chlor-phenyl]-äthanol[4], unter Verwendung dieser Methode synthetisiert worden, so daß Erfahrungen über die Umsetzung von $Cl_2^{x,x}: C_6H_3HalMg$-Verbindungen mit Chloral zur Synthese von III-Isomeren erst gesammelt werden mußten. Z. B. galt es, Versuchsbedingungen zu finden, unter denen die Bildung von Diphenylkörpern verhindert und Komplikationen durch Reagieren mehrerer Halogenatome der verwendeten gemischthalogenierten Benzole vermieden werden. Obwohl die Aluminiumchlorid- [Gl. (2)] gegenüber der *Grignard*schen Reaktion hinsichtlich Ausgangsmaterial wesentliche Vorteile zu bieten schien (Verwendung von Dichlor-benzolen statt Dichlor-brom- bzw. jod-benzolen), wurde die *Grignard*sche Methode [Gl. (1)] zuerst herangezogen, da nur mit Hilfe dieser Reaktion die Synthese *definierter* III-Isomerer möglich erschien; bei Anwendung der Aluminiumchloridmethode hingegen waren Substanz*gemische* zu erwarten, bei deren Identifizierung man kaum ohne weitere Syntheseversuche würde auskommen können.

Versuchsergebnisse.

Vorversuche über die Reaktionsfähigkeit der Dichlor-brom- und Dichlor-jod-benzole gegenüber Magnesium ergaben, daß besonders die letzteren glatt mit Magnesium unter Bildung entsprechender *Grignard*-

chlorid als Kondensationsmittel *nicht* erhalten. Versuche mit Bortrifluorid und anderen Kondensationsmitteln sind zur Zeit im Gange. — Bortrifluorid hat Verfasser mit Erfolg zur Herstellung des β,β,β-Trichlor-α,α-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthans (aus Anisol und Chloral) und einiger anderer DDT-Körper verwenden können (unveröffentlicht).

[3] Ciba-A. G., Schweiz. P. 258755 (Ref.: Chem. Zbl. **1950 I**, 335/36).

[4] *H. L. Haller* und Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **67**, 1591 (1945).

Verbindungen reagieren. Die zur Darstellung von 2,4-, 2,5- und 3,4-Dichlor-jod-benzol in der Literatur vorliegenden Angaben waren zum Teil unzureichend, so daß Modifizierungen und Verbesserungen notwendig waren. Einzelheiten darüber im Versuchsteil. Bei der Umsetzung der aus den genannten Dichlor-jod-benzolen und Magnesium in Äther hergestellten *Grignard*-Verbindungen mit Chloral zeigte sich, daß die Anwendung konzentrierter Lösungen, Arbeiten bei 0° und sofort anschließendes Aufarbeiten die Ausbeute an Karbinol günstig beeinflussen (meist 30 bis 40%). Die schlechte Ausbeute (< 25%) bei der Darstellung des β,β,β-Trichlor-α-[3,4-dichlor-phenyl]-äthanols (IV) erklärt sich daraus, daß in diesem Falle beträchtliche Mengen der Organomagnesiumverbindung mit „überschüssigem 3,4-Dichlor-jod-benzol" unter Bildung von 3,3′,4,4′-Tetrachlor-diphenyl (V) reagiert haben. Daß bei der Darstellung des β,β,β-Trichlor-α-[2,4- bzw. 2,5-dichlor-phenyl]-äthanols (VI und VII) die Bildung größerer Mengen eines Tetrachlordiphenylkörpers

$Cl_2^{3,4} : C_6H_3 \cdot CHOH \cdot CCl_3$ IV

$Cl_2^{3,4} : C_6H_3 \cdot C_6H_3 : Cl_2^{3',4'}$ V

$Cl_2^{2,4} : C_6H_3 \cdot CHOH \cdot CCl_3$ VI

$Cl_2^{2,5} : C_6H_3 \cdot CHOH \cdot CCl_3$ VII

$Cl_2^{2,4} : C_6H_3 \cdot CH(OCOCH_2Br) \cdot CCl_3$ VIII

nicht beobachtet worden ist, dürfte auf den Einfluß des o-ständigen Chloratoms der zu ihrer Herstellung verwendeten Dichlor-jod-benzole zurückzuführen sein. IV, VI und VII wurden als Acetylderivate charakterisiert.

Tabelle 1. Fixpunkte der synthetisierten Karbinole und Derivate.

	Schmelzpunkt (Schmp.) Siedepunkt (Sdp.) °C
IV	$Sdp._{1,8}$: 153—155
VI	$Sdp._{0,7}$: 135—137
VII	$Sdp._{1,8}$: 144—147
IV-Acetat	Schmp.: 85—86
VI-Acetat	Schmp.: 83—84
VII-Acetat	Schmp.: 92
VI-Bromacetat	Schmp.: 98

Da die beschriebenen III-Isomeren mit Hilfe der *Grignard*schen Reaktion wegen der umständlichen Gewinnung der Dichlor-jod-benzole und der Nebenreaktionen nur in verhältnismäßig kleinen Mengen hergestellt werden können, wurde auch das hinsichtlich Ausgangsmaterial günstigere Aluminiumchloridverfahren [Gl. (2)] zur Darstellung von III-Verbindungen herangezogen, zumal jetzt die Identifizierung der dabei zu erwartenden Reaktionsprodukte durch Vergleich mit den bereits synthetisierten III-Isomeren möglich war. Es interessierte besonders

die Reaktion von o-Dichlor-benzol mit Chloral, da das bei dieser Umsetzung vor allem zu erwartende IV im Gegensatz zu VI und VII im Petrischalen-Filmtest[5] auf *Drosophila melanogaster*, *Calandra granaria* und andere Testtiere insektizide Wirksamkeit zeigt und da IV bisher in besonders schlechter Ausbeute erhalten worden war; das isomere β,β,β-Trichlor-α-[2,3-dichlor-phenyl]-äthanol (VIII) wird, wenn überhaupt, nur in geringerer Menge entstehen. Die Tatsache, daß nur IV insektizide Wirksamkeit zeigt, steht in Übereinstimmung zu den an tetrasubstituierten β,β,β-Trichlor-α,α-diaryl-äthanen gemachten Befunden: Z. B. hat Verfasser 1947 zeigen können, daß die aus o-Chlor- bzw. o-Fluortoluol und Chloral synthetisierten substituierten β,β,β-Trichlor-α,α-diaryl-äthane größere insektizide Wirksamkeit besitzen als die entsprechenden m- und p-Halogentoluol-Chloral-Kondensationsprodukte[6].

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes der Umsetzung von o-Dichlorbenzol und Chloral in Gegenwart von Aluminiumchlorid wurde in beträchtlicher Menge eine Fraktion erhalten, die beim Behandeln mit Acetanhydrid und Natriumacetat ein Acetat vom Schmp. 85° lieferte. Durch Elementaranalyse, Bestimmung der Acetylgruppe und des Mischschmelzpunktes mit dem oben beschriebenen IV-Acetat wurde die Identität dieser Fraktion mit IV sichergestellt.

Experimenteller Teil[7].

1. Herstellung von 2,4-Dichlor-jodbenzol (XII).

Acetanilid (IX) —*a*→ 2,4-Dichlor-acetanilid (X) —*b*→ 2,4-Dichlor-anilin (XI) —*c*→ 2,4-Dichlor-jodbenzol (XII).

a und *b*. In eine Lösung von 100 g IX in 600 ccm 80%iger Essigsäure (XIII) wird unter Kühlung bei einer Temp. von 0° bis 10° langsam Chlor eingeleitet. Wenn nach 45 Min. zirka 30 g Chlor aufgenommen worden sind, wird der Chlorstrom verstärkt, wobei Rühren die vollständige Absorption erleichtert. Die Temp. steigt auf 30 bis 40°. Das Reaktionsprodukt wird, wenn nach weiteren 45 Min. im ganzen 105 g Chlor aufgenommen worden sind, einige Stdn. in ein Eisbad gestellt, wobei es zu einem Brei erstarrt. Das abgesaugte, mit wenig eiskalter 40%iger XIII nachgewaschene X wird mit der aus der Mutterlauge (nach Abdampfen der halben Menge XIII im Vak. von 15 mm und Abkühlen) ausgeschiedenen 2. Fraktion X vereinigt und mit einem geringen Überschuß 30%iger Natronlauge versetzt. Durch Wasserdampf-

---

[5] Beschreibung der Methodik: *R. Riemschneider* und *R. Rohrmann*, Anz. Schädlingskunde **23**, 148 (1950); vgl. auch Pharmaz. **3**, 508 (1948).

[6] *R. Riemschneider*, 2. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie" **1947**, Tab. 5, lfd. Nr. 105 bis 107 sowie Tab. 9, lfd. Nr. 128 bis 133; ferner 9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie" **1949**, S. 693, lfd. Nr. 6a bis 8a (Ref.: Chem. Zbl. **1947 I**, 1404 und **1950 I**, 1652). Vgl. auch Dtsch. Ges.-Wes. **2**, 57 (1947).

[7] Verfasser dankt Herrn *D. Rosahl* für seine Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

destillation[8] im alkalischen Milieu wird aus diesem Gemisch mit einer Ausbeute von 70% d. Th. XI vom Schmp. 60 bis 63° isoliert.

Diese Herstellungsvorschrift stellt eine Verbesserung der Angaben von *Beilstein-Kurbatow*[9], *Reed-Orton*[10] und *Willgerodt-Böllert*[11] dar: Die Chlorierungsdauer wurde auf 1,5 Stdn. reduziert. Durch Abdestillieren von XIII nur bis auf die Hälfte blieben die Verunreinigungen in der Mutterlauge weitgehend gelöst, so daß ein Umkristallisieren von X nicht notwendig war. Im Gegensatz zur sauren Verseifung geht die alkalische in *einem* Arbeitsgang mit der Reinigung von XI und führt zu besseren Ausbeuten.

Bei der sauren Verseifung von X mit konz. HCl muß die Verseifungsdauer bekannt sein, da wir feststellen konnten, daß bei zu langem Kochen die Ausbeute durch Verharzung sinkt: 5 Min. reichten z. B. aus, um 125 g X in 500 ccm siedender konz. HCl zu lösen. Allerdings war das auf diesem Wege erhaltene XI sehr unrein und mußte aus Alkohol umkristallisiert werden.

c. Die Diazotierung von XI wurde im wesentlichen nach *Willgerodt-Böllert*[11] durchgeführt. An Stelle der für die Umsetzung von 50 g XI erforderlichen 53 g KJ haben wir 32,5 ccm 67%ige HJ verwendet. Die Ausbeute an XII vom $Sdp._{0,8}$: 85 bis 87° betrug 80% d. Th.

2. Herstellung von 3,4-Dichlor-jodbenzol (XIV) und 2,5-Dichlor-jodbenzol (XV).

3-Chlor-anilin (XVI) —*a*→ 3-Chlor-acetanilid (XVII) —*b*→ 3,4-Dichlor-acetanilid (XVIII) + 2,5-Dichlor-acetanilid (XIX) —*c*→ 3,4-Dichlor-anilin (XX) + 2,5-Dichlor-anilin (XXI) —*d*→ 3,4-Dichlor-jodbenzol (XIV) bzw. 2,5-Dichlor-jodbenzol (XV).

a, *b* und *c*. Zu 127,5 g eisgekühltem XVI werden portionsweise 105 g Acetanhydrid (XXII) gegeben, bis keine Temperaturerhöhung mehr zu beobachten ist[12]. Ohne erst XVII zu isolieren, werden nach Zugabe von 500 ccm 80%iger XIII unter Eiskühlung 71 g Chlor eingeleitet. Das nach zirka 1 Std. ausgefallene Gemisch von XVIII und XIX wird abgesaugt und mit wenig eisgekühlter 40%iger XIII gewaschen. Die Mutterlauge wird im Vak. bis zur Hälfte eingedampft, abgekühlt, die ausgefallene 2. Fraktion mit der ersten vereinigt und in konz. alkalischem Milieu der Wasserdampfdestillation unterworfen. Übergangene XX und XXI werden gewogen und mit der berechneten Menge Schwefelsäure neutralisiert. Bei der anschließenden 2. Wasserdampfdestillation im neutralen Medium geht nur das durch Hydrolyse des XXI-Sulfats entstehende XXI vom Schmp. 48 bis 50° über[13], während das hydrolysenbeständige XX-Sulfat zurückbleibt. Nachdem alles XXI übergetrieben ist, wird der Rückstand mit 30%iger Natronlauge alkalisch gemacht und XX überdestilliert. XX wurde durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Petroläther (Sdp. 50 bis 60°) und Methanol (4 : 1) gereinigt. Die Ausbeute an XX vom Schmp. 71° betrug 48%, an XXI vom Schmp. 48 bis 50° 14% d. Th. (bezogen auf XVI).

---

[8] Die Wasserdampfdestillation verläuft sehr schnell: 70 g XI in 3 Stdn.

[9] Liebigs Ann. Chem. **182**, 95, 104 (1876).

[10] J. chem. Soc. London **91**, 1533 (1907).

[11] Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2641 (1910).

[12] Eine herausgenommene, mit Wasser verdünnte und gewaschene Probe (XVII) zeigte den Schmp. 72,5°.

[13] Aus den in siedendem Petroläther gelösten mittleren (ölig bleibenden) Fraktionen der Wasserdampfdestillation fällt XXI nach einigem Stehen in Eis aus.

Im Gegensatz zu früheren Untersuchern[9–11, 14] führten wir die Acetylierung von XVI in 20 Min. durch (nicht in mehreren Tagen). Durch veränderte Aufarbeitung konnte die Ausbeute an XXI auf das Dreifache gesteigert werden. Zum Umkristallisieren von XX bewährte sich ein Petroläther-Methanol-Gemisch besser als Ligroin.

d. Die Umwandlung von XX und XXI in XIV und XV wurde wie unter 1 *c* durchgeführt. Das erhaltene XV schmolz bei 20°, das bisher nur einmal beschriebene[15] XIV bei 31,5°; XIV siedete bei 16 mm zwischen 133 und 134°.

3. Herstellung von β,β,β-Trichlor-α-[dichlor-phenyl]-äthanolen (III).

Zu 60 g Magnesium und einigen Kriställchen Jod wird ein Viertel der Lösungen von 75 g 2,4-bzw. 2,5-Dichlor-jodbenzol in 100 ccm Äther [beim 3,4-Dichlor-jodbenzol (XIV) 75 g in 200 ccm Äther] gegeben. Ohne umzuschütteln wird die Reaktion durch Handwärme in Gang gebracht. Der Rest der Dichlor-jodbenzol-Lösung wird langsam zugetropft, so daß die Reaktion stetig abläuft. Zum Schluß wird schwach auf dem Wasserbad erwärmt, bis das Magnesium sich weitgehend aufgelöst hat (im Falle XIV darf höchstens 10 Min. nachgewärmt werden). Zu dieser so hergestellten *Grignard*schen Lösung wird nach Abkühlen mit einer Eis-Kochsalz-Mischung auf 0° vorsichtig eine Lösung von 42 g Chloral in 50 ccm Äther getropft. Jeder Tropfen verursacht ein lebhaftes Aufsieden. Die Lösung färbt sich nach und nach braun unter Ausscheidung eines Niederschlages. — Das Reaktionsprodukt wird sofort auf Eis gegossen, mit verd. HCl und zur Entfernung von Jod mit Natriumsulfit versetzt. Nach gründlichem Waschen wird die Ätherlösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und nach Abdestillieren des Äthers im Vak. der Ölpumpe fraktioniert. Der Vorlauf enthält vorwiegend Dichlor-benzole und Dichlor-jodbenzole, die tiefer[16] als III sieden und leicht abgetrennt werden können (vgl. Tabelle 1). Die Ausbeuten lagen zwischen 20 und 40%.

Beim Fraktionieren des Reaktionsgemisches, das bei der Herstellung von IV erhalten wird, sinkt die Temp., wenn die Hauptmenge des Karbinols (Ausbeute unter 25%) übergegangen ist. Beim stärkeren Erhitzen destilliert das in „Nebenreaktion" entstandene V zusammen mit wenig IV über. V vom Schmp. 172° erstarrt im Kühler. Ausbeute an V 60%.

Die III-Isomeren IV, VI und VII sind zähflüssige, in reinem Zustand farblose Öle, die, wie fast alle Vertreter dieser Stoffklasse, kaum oder gar nicht kristallisieren. Beim Erwärmen im Vak. über 160° tritt teilweise Zersetzung ein. Mit Wasserdampf sind die III-Isomeren sehr wenig flüchtig.

$C_8H_5OCl_5$. Ber. C 32,6, H 1,70, Cl 60,2.

IV. Gef. C 32,8, H 1,66, Cl 59,9.

VI. Gef. C 33,4, H 1,81, Cl 59,8.

VII. Gef. C 32,9, H 1,70, Cl 59,9.

---

[14] Liebigs Ann. Chem. **196**, 216 (1879).

[15] Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 1082—1092 (1930): Schmp. 30,5°; $Sdp._{15\,mm}$: 117°.

[16] 2,4-Dichlor-jodbenzol, $Sdp._{0,8\,mm}$: 85 bis 87°; 2,5-Dichlor-jodbenzol, $Sdp._{1,6\,mm}$: 99 bis 103°; 3,4-Dichlor-jodbenzol, $Sdp._{1,7\,mm}$: 101°.

4. Herstellung der β,β,β-Trichlor-α-[dichlor-phenyl]-äthylacetate (III-Acetate).

1 g III-Isomeres wird mit 1 g wasserfreiem Natriumacetat und 10 g XXII 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Das sich nach dem Abkühlen beim Eingießen in 100 ccm Wasser abscheidende Öl erstarrte und wurde durch Ausäthern abgetrennt. Die Schmp. der aus Äthylalkohol oder aus Methylalkohol umkristallisierten III-Acetate enthält Tabelle 1. Sie wurden durch Elementaranalyse und Acetylbestimmung identifiziert.

$C_{10}H_7O_2Cl_5$. Ber. C 35,7, H 2,10.

IV-Acetat. Gef. C 35,7, H 2,15.

VI-Acetat. Gef. C 35,3, H 2,20.

VII-Acetat. Gef. C 35,5, H 2,25.

5. Herstellung des β,β,β-Trichlor-α-[3,4-dichlor-phenyl]-äthyl-bromacetats (XXIV).

1 g VI wird mit 5 g Bromacetylbromid 10 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Aufarbeitung wie unter 4 beschrieben. XXIV schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 98°.

$C_{10}H_6O_2Cl_5Br$. Ber. C 28,9, H 1,44.

VIII. Gef. C 29,2, H 1,51.

6. Umsetzung von o-Dichlor-benzol (XXIII) und *Chloral in Gegenwart von Aluminiumchlorid*[17].

Zu einer Mischung von 50 g XXIII und 20 g Chloral werden unter Rühren portionsweise 8 g wasserfreies $AlCl_3$ hinzugesetzt, wobei sich die Mischung nach und nach tiefbraun färbt. Nach 12stündigem Rühren wird auf Eis gegossen, mit angesäuertem Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Durch fraktionierte Destillation im Vak. wurde XXIII zum Teil zurückgewonnen (Sdp. 86° bei 18 mm). — Die bei 1,8 mm zwischen 153 und 155° übergehende, vorwiegend aus IV bestehende Fraktion konnte ins IV-Acetat vom Schmp. 85 bis 86° übergeführt werden. Die Ausbeute an IV liegt bei 30% d. Th.

Zusammenfassung.

Unter Verwendung der *Grignard*schen Reaktion wurden aus 2,4-, 2,5- und 3,4-Dichlor-jodbenzol und Chloral die entsprechenden β,β,β-Trichlor-α-[dichlor-phenyl]-äthanole synthetisiert und als Acetate charakterisiert. Das β,β,β-Trichlor-α-[3,4-dichlor-phenyl]-äthanol (IV) läßt sich schneller und in besserer Ausbeute aus dem Produkt der Umsetzung von o-Dichlorbenzol mit Chloral in Gegenwart von Aluminiumchlorid isolieren. IV besitzt insektizide Wirksamkeit *(Testtiere: Drosophila melanogaster, Blatta orientalis, Phyllodromia germanica, Calandra granaria, Acanthoscelides obtectus, Musca domestica).*

---

[17] Eine ausführliche und verbesserte Arbeitsvorschrift wird in einer späteren Mitteilung gegeben.

Über eine neue Bildungsweise einiger Trithione.

Von

F. Wessely und A. Siegel.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 12. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

In Fortführung einer Arbeit[1] über die aktivierende Wirkung organischer Sulfide bei der Schwefeldehydrierung hydroaromatischer Substanzen wurden von uns die beim Erhitzen von organischen Sulfiden mit Schwefel entstehenden Produkte untersucht. In erster Linie war hierbei die Bildung von Disulfiden und Polysulfiden zu erwarten. So erhielt *H. Böttger*[2] durch Erhitzen von Diäthylsulfid mit Schwefel auf 150° ein wasserdampfflüchtiges gelbes Öl, das er auf Grund des Schwefelgehaltes als Gemisch verschiedener Diäthylpolysulfide betrachtete. Von *F. Krafft* und *W. Vorster*[3] wird die Bildung von Diphenyldisulfid durch Kochen von Diphenylsulfid mit Schwefel beschrieben. Die von uns durchgeführten Versuche ergaben sowohl beim Erhitzen von Diisoamylsulfid als auch von Diphenylsulfid mit Schwefel präparativ nachweisbare Mengen der entsprechenden Disulfide.

Neben der Bildung der Polysulfide treten beim Erhitzen organischer Sulfide mit Schwefel aber auch Dehydrierungsreaktionen ein, die unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zur Entstehung wasserstoffärmerer Produkte führen. Ein Beispiel einer solchen Reaktion ist die von *F. Krafft* und *R. E. Lyons*[4] beschriebene Bildung von Thianthren durch 30stündiges Kochen von Diphenylsulfid mit Schwefel.

In einer früheren Arbeit[1] wurde festgestellt, daß bei der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung von Schwefel in Diisoamylsulfid zwar der Siedepunkt zunächst anstieg, jedoch nach kurzer Zeit

[1] *F. Wessely* und *F. Grill*, Mh. Chem. **77**, 282 (1947).
[2] Liebigs Ann. Chem. **223**, 349 (1883).
[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 2813 (1893).
[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 435 (1896).

wieder auf eine vom Siedepunkt des reinen Sulfids nur wenig verschiedene Temperatur absank. Gleichzeitig färbte sich die ursprünglich farblose Lösung gelb. Ein Teil des gelösten Schwefels ließ sich mit Alkali extrahieren. In der nach der Alkaliextraktion noch immer gelb gefärbten Lösung war noch Schwefel enthalten, der mit Quecksilber Quecksilbersulfid bildete und noch imstande war, auf Tetralin dehydrierend zu wirken. Es lag somit die Annahme nahe, daß ein Teil des Schwefels

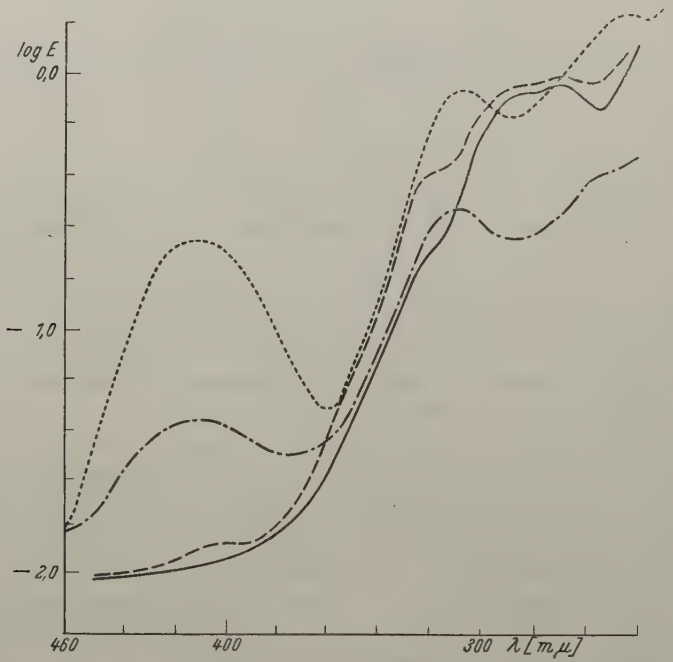


Abb. 1. Spektrum einer dreiprozentigen Lösung von Schwefel in Diisoamylsulfid (0,025 g Lösung in 20 ccm Äthanol).

——— unerhitzte Lösung, – – – – 30 Min. auf 200° erhitzt, ——·—— weitere 15 Min. auf 220° erhitzt, ····· 3 Stunden auf 220° erhitzt.

mit dem Diisoamylsulfid Verbindungen gebildet hatte, die für die gelbe Farbe und die eben besprochene dehydrierende Wirkung verantwortlich waren.

Versuche, diese Verbindungen durch fraktionierte Destillation der gelben Lösungen zu isolieren, blieben aber zunächst erfolglos, da diese Verbindungen mit dem Diisoamylsulfid zusammen übergingen.

Da die gelbe Färbung der ursprünglich farblosen Lösungen des Schwefels im Diisoamylsulfid auf eine spezifische Absorption zumindest einer der gebildeten Verbindungen schließen ließ, wurde nun zunächst die Veränderung des UV-Absorptionsspektrums einer Lösung von

Schwefel in Diisoamylsulfid untersucht. Hierbei zeigte sich, wie aus Abb. 1 hervorgeht, eine mit der Erhitzungstemperatur und der Erhitzungsdauer fortschreitende Abnahme des für S_8-Schwefel typischen Absorptionsmaximums bei 265 mμ und das Auftreten neuer Absorptionsmaxima bei 305 mμ und bei 410 mμ. Das Absorptionsmaximum bei 305 mμ ist, wie das von *J. E. Baer* und *M. Carmack*[5] beschriebene Spektrum von

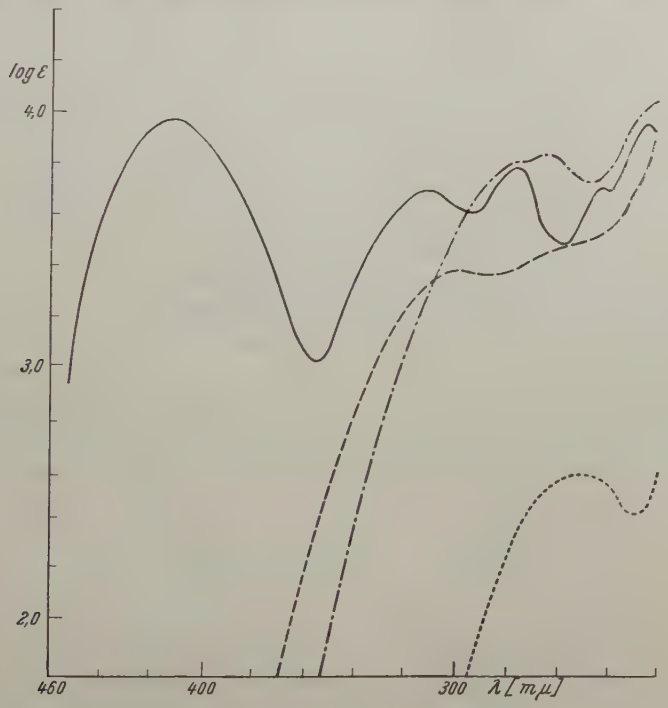


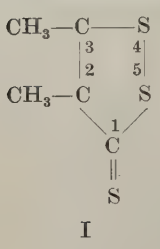
Abb. 2. Absorptionsspektren in Äthanol.
——— 2,3-Dimethyltrithion, ——— Schwefel, – – – – Di-isoamyl-tetrasulfid, ····· Di-isoamyl-disulfid.

Dihexadecyltetrasulfid und das von uns bestimmte Spektrum des Diisoamyltetrasulfids (Abb. 2) zeigen, spezifisch für aliphatische Tetrasulfide. Die Absorption bei 410 mμ jedoch tritt bei keinem der aliphatischen Polysulfide auf, mußte also auf eine Verbindung anderer Art zurückzuführen sein.

Die präparative Isolierung der Verbindung mit der Absorption bei 410 mμ gelang schließlich durch mehrstündiges Erhitzen von Diisoamylsulfid mit einem großen Schwefelüberschuß (9 Grammatome Schwefel auf 1 Mol Sulfid) auf etwa 200° und die im experimentellen Teil näher

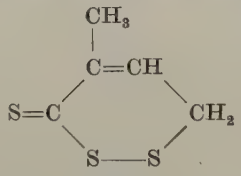
[5] J. Amer. chem. Soc. **71**, 1215 (1949).

beschriebene Aufarbeitung. Wir erhielten so gelbe Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther einen Schmp. von 96 bis 97° zeigten. Die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung lieferten die Summenformel $C_5H_6S_3$. Die Eigenschaften dieser Verbindung waren identisch mit denen einer Verbindung $C_5H_6S_3$, die *B. Böttcher* und *A. Lüttringhaus*[6] durch Einwirkung von Schwefel auf Isopren dargestellt hatten und für die sie später die Strukturformel I aufgestellt hatten[7]. Dieser Stoff wird von *Lüttringhaus* als 2,3-Dimethyltrithion bezeichnet und wir wollen uns diesem Vorschlag trotz gewisser Bedenken anschließen. Da auch ein Mischschmp. unseres Präparats mit einer von Herrn Prof. *Lüttringhaus* in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellten Probe seiner Substanz keinerlei Depression zeigte, war somit unsere Verbindung als 2,3-Dimethyltrithion eindeutig identifiziert.

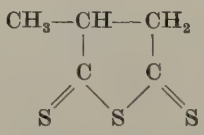


I

Da zum Zeitpunkt der Durchführung unserer Versuche die Struktur dieser Verbindung in der Literatur noch nicht eindeutig erwiesen schien — es wurde von *B. Böttcher* und *A. Lüttringhaus*[6] die Formel II und von den amerikanischen Forschern *M. L. Selker* und *A. R. Kemp*[8] die Formel III diskutiert —, wurde von uns eine C-Methylgruppenbestimmung nach *Kuhn* und *Roth* durchgeführt und hierbei ein Wert erhalten, der mit dem für zwei Methylgruppen theoretisch zu erwartenden sehr gut



II



III

übereinstimmte. Die Anwendbarkeit dieser Bestimmungsmethode für methylsubstituierte Trithione ergibt sich aus der Tatsache, daß bei dem von uns dargestellten 3-Methyltrithion sehr genau der Wert für eine Methylgruppe erhalten wurde[8a]. Die Thioketogruppe wurde außerdem

[6] Liebigs Ann. Chem. **557**, 89 (1947).

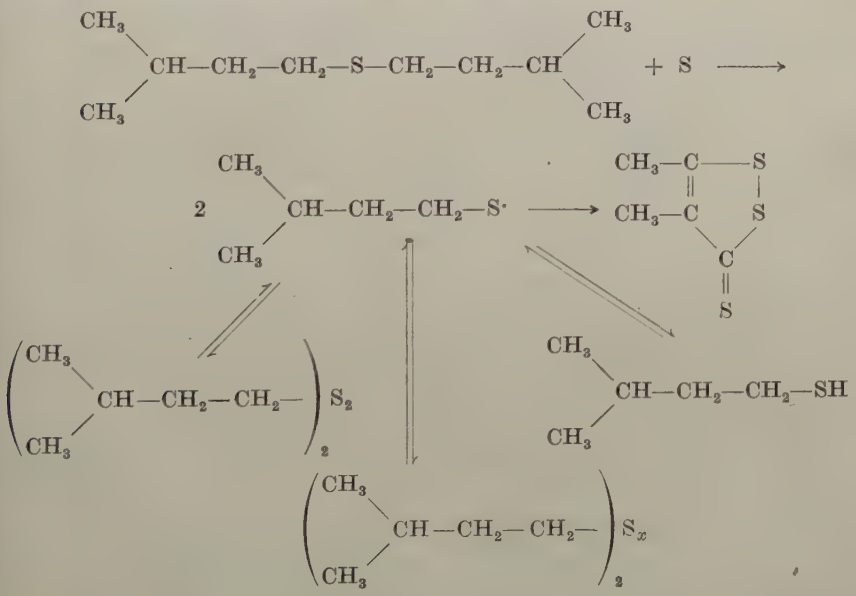
[7] Briefliche Mitteilung von Prof. *A. Lüttringhaus*.

[8] Ind. Engng. Chem. **39**, 895 (1947).

[8a] *Anmerkung bei der Korrektur.* Von Herrn Prof. *Lüttringhaus*, dem wir das Manuskript dieser Arbeit übersandt hatten, sind wir dankenswerter Weise aufmerksam gemacht worden, daß von ihm zusammen mit *W. Cleve* der Konstitutionsbeweis von I ebenfalls mit Hilfe der *Kuhn-Roth*schen Methode geführt wurde. Leider war uns der Vortragsbericht von *W. Cleve* in „Forschungen und Fortschritte", 24, 1. Sonderheft, November 1948, S. 7, in dem darüber berichtet wurde, zum Zeitpunkt der Durchführung unserer Untersuchungen nicht bekannt.

durch die Jodazidreaktion nach *F. Feigl*[9] nachgewiesen. Diese Ergebnisse stimmen nur mit der Trithionformel überein. Weiter haben wir uns mit der Konstitutionsaufklärung dieser Körperklasse nicht befaßt, da diese Aufgabe nach der brieflichen Mitteilung von *A. Lüttringhaus*[7] bereits gelöst wurde.

Außer dem 2,3-Dimethyltrithion wurden bei der Reaktion von Diisoamylsulfid mit Schwefel neben sehr viel nicht flüchtigen, harzigen Reaktionsprodukten auch noch verschieden flüchtige ölige Anteile erhalten. Als leichtest flüchtige Fraktion wurde Isoamylmerkaptan gefunden, das in Form des mit 2,4-Dinitrochlorbenzol gebildeten Thioäthers $C_5H_{11}SC_6H_3(NO_2)_2$ identifiziert werden konnte[10]; die weniger leichtflüchtigen öligen Anteile enthielten Diisoamyldisulfid; denn sie lieferten bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure ein Merkaptan, das, wie oben beschrieben, durch Umsatz mit Dinitrochlorbenzol als Isoamylmerkaptan identifiziert wurde. Auf Grund der UV-Absorptionsspektren dieser Öle konnte auch auf die Anwesenheit von Tetrasulfid geschlossen werden, da nach der chromatographischen Abtrennung des Trithions das Spektrum dieser Öle eine starke Inflexion bei 305 mμ zeigte.



Auf Grund dieser Befunde muß man annehmen, daß der Schwefel zunächst unter Sprengung einer C—S-Bindung des Monosulfids freie

[9] Mikrochem. **15**, 1 (1934).

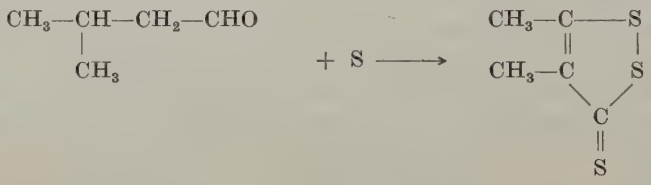
[10] *R. W. Bost, I. O. Turner* und *R. D. Norton*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1985 (1932).

Radikale der Form RS· bildet, die sich dann einerseits zu Disulfid und unter Aufnahme von mehr Schwefel zu Polysulfid vereinigen, sowie zu Merkaptan hydriert werden und anderseits durch Dehydrierung Trithion bilden.

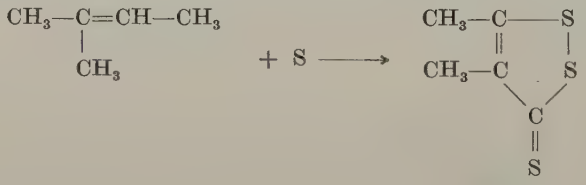
Wir sind uns aber bewußt, daß diese Deutung nur einen vorläufigen, qualitativen Wert besitzt.

Bei der Bildung des 2,3-Dimethyltrithions aus dem Diisoamylsulfid und Schwefel muß unter der Voraussetzung, daß die C—S-Bindung zur Thioketogruppe des Trithions wird, eine Isomerisierung der C-Kette stattgefunden haben.

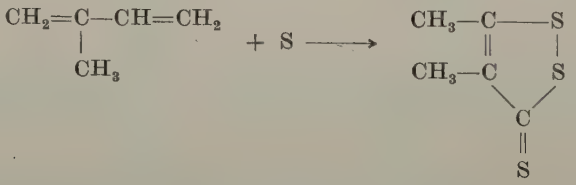
In der Literatur finden sich bisher folgende Darstellungsweisen für Trithione angegeben:



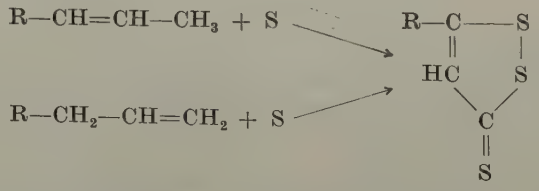
G. A. Barbaglia, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 2654 (1884).



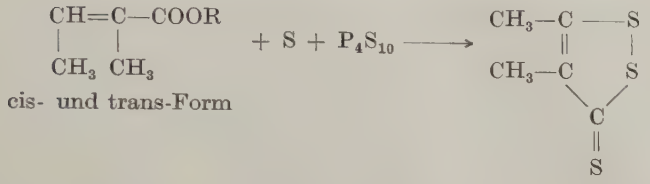
M. L. Selker und *A. R. Kemp*, Ind. Engng. Chem. **39**, 895 (1947).



B. Böttcher und *A. Lüttringhaus*, Liebigs Ann. Chem. **557**, 89 (1947).

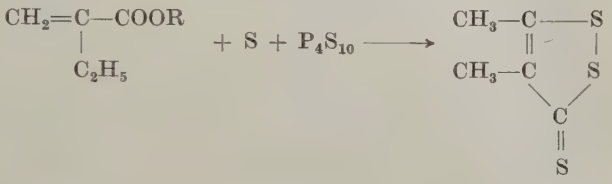


B. Böttcher und *A. Lüttringhaus*, Liebigs Ann. Chem. **557**, 89 (1947).

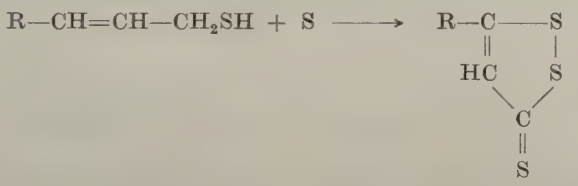


cis- und trans-Form

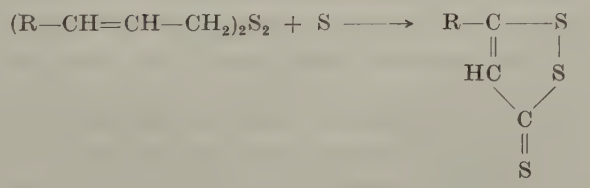
Briefliche Mitteilung von *A. Lüttringhaus*.



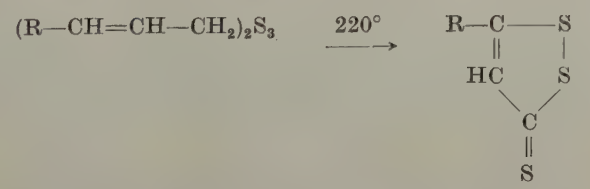
Briefliche Mitteilung von *A. Lüttringhaus*.



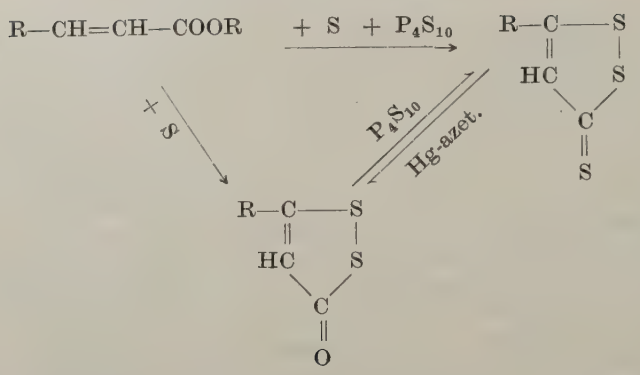
A. Lüttringhaus, H. B. König und *B. Böttcher*, Liebigs Ann. Chem. **560**, 201 (1948).



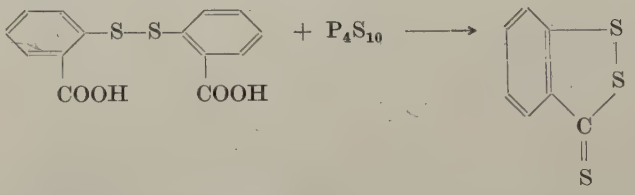
A. Lüttringhaus, H. B. König und *B. Böttcher*, Liebigs Ann. Chem. **560**, 201 (1948).



A. Lüttringhaus, H. B. König und *B. Böttcher*, Liebigs Ann. Chem. **560**, 201 (1948).



B. Böttcher, Ber. dtsch. chem. Ges. **81**, 376 (1948). — *B. Böttcher* und *F. Bauer*, Liebigs Ann. Chem. **568**, 227 (1949).



F. S. Fowkes und *E. W. McClelland*, J. chem. Soc. London **1941**, 187.

Bei allen diesen Darstellungen wird von Stoffen mit einer Doppelbindung ausgegangen und die Anwesenheit dieser Doppelbindung wird auch von *A. Lüttringhaus* und Mitarbeitern[11] als wesentliche Voraussetzung für die Bildung eines Trithions betrachtet.

Es war deshalb von Interesse festzustellen, wie weit die von uns beobachtete Bildung eines Trithions aus einem gesättigten Sulfid als allgemeine Darstellungsmethode der Trithione verwendbar ist. Es wurden deshalb verschiedene aliphatische Sulfide und Polysulfide mit Schwefel erhitzt und die dabei gebildeten Reaktionsprodukte nach Trithionen untersucht. Die Ausbeute an Trithion konnte hierbei sehr bequem durch Messung der Extinktion bei 410 mμ bestimmt werden, da die übrigen Reaktionsprodukte an dieser Stelle keine merkliche Absorption zeigen. Die Richtigkeit der so erhaltenen Resultate ergibt sich aus der Tatsache, daß bei der präparativen Aufarbeitung bei Einhaltung der optimalen Bedingungen (s. experimenteller Teil) Ausbeuten erhalten wurden, die nur wenig unter dem aus der Extinktion errechneten Wert lagen. Die Ergebnisse unserer Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

---

[11] *A. Lüttringhaus, H. B. König* und *B. Böttcher*, Liebigs Ann. Chem. **560**, 201 (1948).

Tabelle 1.

Ausgangsstoff	Reaktionsdauer Stdn.	Reaktionstemperatur °C	Gebildetes Trithion	Ausbeute spektrometr. bestimmt	Ausbeute präparativ bestimmt
Di-n-propyl-polysulfid....	5	200	I	sehr gering	
Di-n-butyl-sulfid	8	200	III	sehr gering	
Di-n-butyl-disulfid.....	5	200	III	2,8%	—
Di-iso-butyl-disulfid	5	200	II	13,2%	12,1%
Di-n-amyl-disulfid	8	200	IV	3,0%	—
Di-n-amyl-disulfid[12].....	8	200	IV	3,4%	—
Di-iso-amyl-sulfid	3	200	IV	2,4%	—
Di-iso-amyl-sulfid[12]	5	200	IV	8,2%	—
Di-iso-amyl-disulfid.....	8	180	IV	sehr gering	
Di-iso-amyl-disulfid.....	3	200	IV	11,4%	10,4%
Di-iso-amyl-disulfid.....	8	200	IV	15,8%	—
Di-n-oktyl-polysulfid	5	200	nur im Spektrum Spuren Trithion nachweisbar		

Anm.: Unter Polysulfid ist das unfraktionierte Reaktionsprodukt von Alkylhalogeniden mit Natriumpolysulfid zu verstehen.

I = Trithion,
II = 2-Methyltrithion,
III = 3-Methyltrithion,
IV = 2,3-Dimethyltrithion.

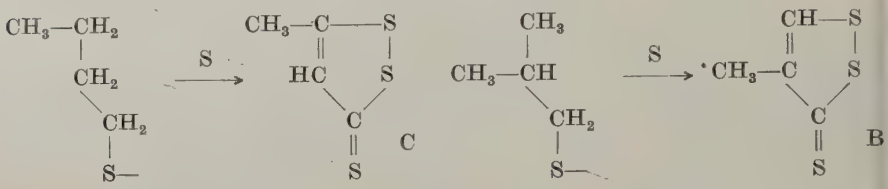
Aus diesen Versuchsergebnissen lassen sich folgende Tatsachen ersehen:

1. Die Einwirkung von Schwefel in der Hitze führt bei allen untersuchten Sulfiden zur Bildung eines Trithions. Disulfide liefern hierbei höhere Ausbeuten als die entsprechenden Monosulfide unter denselben Bedingungen. Dies war zu erwarten, da bei den Monosulfiden zuerst die S—C-Bindung gesprengt werden muß, während bei den Disulfiden nur eine Sprengung der leichter spaltbaren S—S-Bindung unter Bildung von S-Radikalen nötig ist. Gleiche Umsetzungsfähigkeit zu Trithionen, wie Disulfide zeigten auch die aus der Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Natriumpolysulfid erhaltenen Polysulfidgemische.

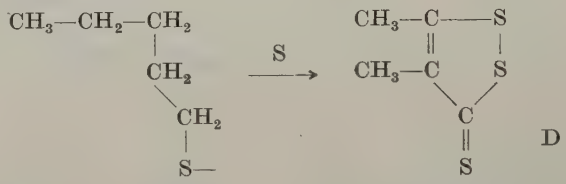
2. Während aus den Disulfiden mit verzweigten Alkylresten die relativ besten Ausbeuten erhalten wurden, sind diese bei Verwendung der entsprechenden Verbindungen mit normalen Alkylen nur sehr gering. Der Grund für diese Tatsache könnte darin liegen, daß durch die Anwesenheit eines tertiären Kohlenstoffatoms beim verzweigten Alkyl die zur Trithionbildung nötige Dehydrierung begünstigt wird, während sich die normalen Alkylreste nur schwerer dehydrieren lassen.

[12] Bei diesen Versuchen wurde der Schwefel portionenweise eingetragen.

3. Di-n-butyl-disulfid und Di-iso-butyl-disulfid liefern zwei verschiedene Trithione, die nach ihrer Herkunft als 3-Methyltrithion C und 2-Methyltrithion B anzusprechen sind:



Auffallenderweise haben wir aus sorgfältig gereinigtem Di-n-amyldisulfid an Stelle des zu erwartenden 3-Äthyltrithions nur das 2,3-Dimethyltrithion D isolieren können. Es tritt also auch in diesem Fall eine Änderung der Kettenstruktur ein.



4. Zur Bildung der Trithione aus Sulfiden und Disulfiden mit Schwefel ist eine Temperatur von etwa 200° erforderlich. Fünfstündiges Erhitzen von Diisoamylpolysulfid mit Schwefel auf 175° lieferte nur sehr wenig Trithion, es konnte aber unverändertes Polysulfid zurückgewonnen werden, das bei dreistündigem Erhitzen auf 200° mit Schwefel in relativ guter Ausbeute das 2,3-Dimethyltrithion lieferte. Diese Temperaturabhängigkeit der Trithionbildung scheint ebenfalls auf die Notwendigkeit einer vorhergehenden Dehydrierung zurückzuführen zu sein, da diese Reaktion bekanntlich erst bei höheren Temperaturen in merklichem Maße abläuft.

5. Bei allen von uns durchgeführten Reaktionen zur Trithionbildung wurden große Mengen eines schwerlöslichen, harzigen, schwefelreichen Rückstandes erhalten, während in der Regel nur sehr wenig unverändertes Polysulfid zurückgewonnen werden konnte, wenn von Di- oder Polysulfiden ausgegangen worden war. Das Hauptproblem zur weiteren Steigerung der Ausbeute dürfte daher darin liegen, diese Verharzung möglichst weitgehend zu verhindern. Aus diesem Grund haben wir die erforderliche Schwefelmenge nicht auf einmal zum Sulfid zugesetzt, sondern portionenweise im Laufe der Reaktion eingetragen. Dadurch trat, wie aus den Werten der Tabelle 1 hervorgeht, eine Ausbeutenerhöhung ein.

Es wurde von uns auch versucht, das zur Trithionbildung erforderliche

Disulfid im Reaktionsgemisch selbst entstehen zu lassen, indem der entsprechende Alkohol mit Phosphorpentasulfid und Schwefel erhitzt wurde. Es wurde aber hierbei sowohl aus Isoamylalkohol als auch aus n-Amylalkohol nur eine sehr geringe Menge 2,3-Dimethyltrithion erhalten. Bei kurzzeitigem Erhitzen des Reaktionsgemisches ist das Hauptprodukt ein dunkelgefärbtes Öl, das sich bei der Vakuumdestillation unter Schwefelwasserstoffentwicklung vollkommen zersetzte, während bei längerem Erhitzen sehr starke Verharzung des Reaktionsgemisches eintrat.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Sulfide und Disulfide.

Die als Ausgangssubstanzen benutzten Sulfide und Disulfide wurden — soweit nicht im Handel befindliche Präparate verwendet wurden — durch die Umsetzung der entsprechenden Halogenide mit Natriumsulfid dargestellt.

Zur Darstellung der Sulfide wurden die Halogenide mit der doppelten molaren Menge Natriumsulfid in alkohol. Lösung 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Darauf wurde die Lösung mit viel Wasser verdünnt, das sich als ölige Schicht abscheidende Sulfid in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde das Sulfid im Wasserstrahlvak. destilliert. Bei der Destillation wurde eine geringe Menge Naturkupfer C hinzugesetzt, wodurch in jedem Falle farblose Sulfide erhalten wurden.

Zur Darstellung der Disulfide wurde an Stelle von Natriumsulfid Natriumpolysulfid verwendet, das folgendermaßen hergestellt wurde: Kristallisiertes Natriumsulfid wurde mit 3 Grammatom Schwefel pro Mol am Wasserbad unter Rühren bis zur praktisch vollständigen Auflösung des Schwefels erhitzt. Aus der so entstandenen dunkelroten Lösung wurde das Wasser durch Evakuieren und weiteres Erhitzen am Wasserbad entfernt. Das so gebildete Natriumpolysulfid wurde mit dem Alkylhalogenid nach der bei der Sulfiddarstellung beschriebenen Weise umgesetzt und das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Das undestillierte Rohprodukt wurde fallweise direkt zur Trithiondarstellung benutzt. Zur Gewinnung reiner Disulfide wurde das Rohprodukt mit Zn und HCl reduziert und das gebildete Merkaptan mit Wasserdampf überdestilliert. Sodann wurde es in Lauge aufgelöst und in der alkalischen Lösung mit Perhydrol zum Disulfid oxydiert, das sich als Öl abschied. Es wurde in Petroläther aufgenommen und die petrolätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Petroläthers wurde das Disulfid im Vak. destilliert.

Zur Darstellung reinen Di-n-amyl-disulfids wurde n-Amylmerkaptan nach einer Vorschrift von *E. Wertheim*[13] mit $Hg(CN)_2$ in sein Quecksilbersalz übergeführt und dieses bis zur Schmelzpunktskonstanz (74°) aus Alkohol umkristallisiert. Sodann wurde das Quecksilbermerkaptid durch Behandeln mit alkalischer Natriumsulfidlösung zersetzt und das n-Amylmerkaptan aus dieser Lösung durch Ansäuern ausgefällt. Die Oxydation zum Di-n-amyl-disulfid erfolgte nach der oben erwähnten Methode. Die Reinigung des n-Amylmerkaptans wurde auch durch fraktionierte Destillation in einer *Jantzen*-Kolonne durchgeführt (Sdp.: 126°).

---

[13] J. Amer. chem. Soc. **51**, 3661 (1929).

Darstellung der Trithione.

Zur Darstellung der Trithione wurden die Sulfide, Disulfide oder Polysulfide mit der zur Trithionbildung theoretisch nötigen Schwefelmenge mehrere Stdn. (s. Tabelle 1) auf 200° erhitzt. Das gebildete dunkel gefärbte harzige Reaktionsprodukt wurde mit Benzol oder Chloroform 3mal ausgekocht. Beim Erkalten der Lösungen fiel die Hauptmenge des nicht umgesetzten Schwefels aus. Von ihm wurde abfiltriert und die Lösungsmittel völlig verdampft. Der verbleibende Rückstand wurde bei 0,1 mm destilliert. Aus den zwischen 120 und 180° Badtemp. übergehenden, meist öligen Fraktionen kristallisierte fallweise das Trithion direkt aus oder konnte durch Zusatz von Petroläther zur Kristallisation gebracht werden. Beim 2-Methyltrithion mußte die Kristallisation der Lösung in Petroläther durch Abkühlen auf — 80° erzwungen werden. Die betreffenden Trithione wurden immer bis zur Schmelzpunktskonstanz aus Petroläther umkristallisiert.

Bei geringen Ausbeuten an Trithion konnte meist keine direkte Kristallisation aus den bei der Destillation erhaltenen Ölen erzielt werden. In diesen Fällen wurde die Abtrennung des Trithions durch Chromatographie an Aluminiumoxyd durchgeführt. Hierbei zeigte sich, daß das im Handel befindliche „Aluminiumoxyd nach *Brockmann*" auf Grund seiner alkalischen Reaktion wegen der unten erwähnten Alkaliempfindlichkeit mancher Trithione hartnäckig Trithion zurückhält. Dies zeigte sich durch eine bleibende Verfärbung der Adsorptionssäule. Es wurde deshalb Aluminiumoxyd verwendet, das vorher durch Behandeln mit Salzsäure von Alkali befreit worden war. Aus diesem Aluminiumoxyd ließ sich das Trithion sehr gut mit Benzol eluieren.

Es wurde von uns auch versucht, zur Abtrennung des Schwefels eine benzolische Lösung der Trithione mit einer Lösung von Alkalisulfid in Lauge auszuschütteln. Die Trithione sollten so nicht in Lösung gehen. Sie enthalten, wie die *Zerewitinoff*-Bestimmungen am 2- und 3-Monomethyltrithion ergaben, keine aktiven H-Atome. Das gleiche ist selbstverständlich auch beim 2,3-Dimethyltrithion der Fall. Die Reinigung dieser Verbindung gelang auch mit der angegebenen Methode zufriedenstellend. Zu unserer Überraschung löste sich aber das 2-Methyltrithion in der alkalischen Sulfidlösung auf und konnte aus ihr durch Ansäuern wieder regeneriert werden. Vermutlich handelt es sich hierbei um eine reversible Aufsprengung des Dithiolaktonringes.

Eine weitere Isolierungsmöglichkeit für die Trithione ergibt sich aus der von *A. Lüttringhaus*[14] beschriebenen Löslichkeit der Trithione in konz. HCl. Aus einem Reaktionsgemisch, das 2,3-Dimethyltrithion enthielt, wurde dieses durch Ausschütteln mit konz. HCl aufgenommen und aus der Säure dann durch Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit Natriumhydrogenkarbonat wieder ausgefällt. Das Trithion konnte so frei von Schwefel und von anderen Reaktionsprodukten erhalten werden.

Die von *B. Böttcher* und *A. Lüttringhaus*[6] gefundene Isolierungsmöglichkeit für Trithione durch Bildung von $HgCl_2$-Additionsprodukten und der Zersetzung dieser Additionsprodukte mit alkalischer Natriumsulfidlösung wurde von uns fallweise ebenfalls angewandt; es wurden bei den Monomethyl-

[14] Angew. Chem. **62**, 450 (1950).

trithionen hiermit jedoch relativ schlechte Ausbeuten erzielt. Diese Tatsache könnte auf die erwähnte Alkaliempfindlichkeit mancher Trithione zurückzuführen sein.

Eigenschaften der Trithione.

Alle von uns dargestellten Trithione bildeten gelbe oder orangefarbene, gut ausgebildete Kristalle; zu ihrer Kristallisation war nur beim 3-Methyltrithion die Anwendung von Tiefkühlung erforderlich. Im Kugelrohr waren sie bei 0,05 mm bei einer Badtemperatur von 100 bis 120° leicht überzutreiben.

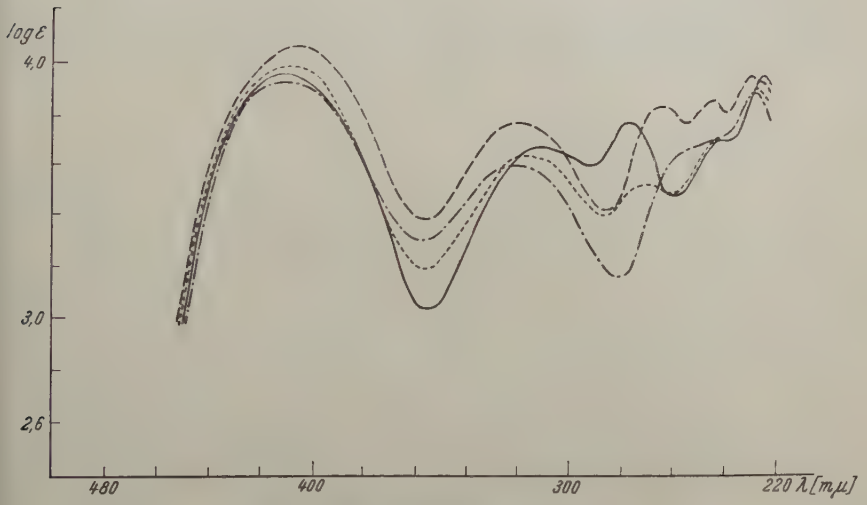
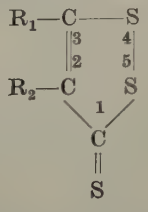


Abb. 3. Absorptionsspektren der Trithione.
–––– Trithion (A), ····· 2-Methyltrithion (B), – – – 3-Methyltrithion (C), ——— 2,3-Dimethyltrithion (D).

In ihren UV-Absorptionsspektren (Abb. 3) zeigten sie starke Übereinstimmung besonders im Absorptionsmaximum bei 410 mμ mit einem log ε von etwa 4. Gut löslich waren sie in Benzol und in Chloroform, während sie in Alkohol, Äther und Petroläther nur in der Hitze eine größere Löslichkeit zeigten. Zum Umkristallisieren der Trithione eignete sich am besten Petroläther.



A: $R_1 = R_2 = H$.
B: $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$.
C: $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$.
D: $R_1 = R_2 = CH_3$.

Trithion $C_3H_2S_3$ (A): Schmp.: 78 bis 80°; Schmp. nach Literatur[6]: 82°.
2-Methyltrithion $C_4H_4S_3$ (B): Schmp.: 40°.

Ber. C 32,4, H 2,72. Gef. C 32,52, H 2,91.

3-Methyltrithion $C_4H_4S_3$ (C): Schmp.: 33°.

Ber. C 32,4, H 2,72, CH_3 10,12. Gef. C 32,29, H 2,87, CH_3 10,14.

2,3-Dimethyltrithion $C_5H_6S_3$ (D): Schmp.: 96 bis 97°.

Ber. C 37,00, H 3,73, S 59,27. Gef. C 36,98, H 3,73, S 59,36.

Ber. CH_3 18,6, Molgew. 162,28. Gef. CH_3 18,8, Molgew. 154.

Die Schmp. wurden in einem *Kofler*-Mikroschmelzpunktsapparat bestimmt.

Die Spektren wurden mit einem *Beckman*-Spektrophotometer bestimmt.

Die Analysen wurden von Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts durchgeführt.

Zur Darstellung reiner sekundärer und tertiärer Amine.

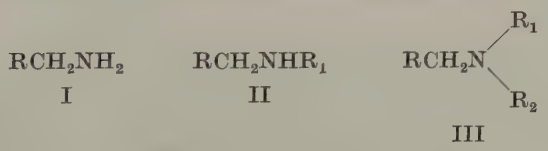
Von

F. Wessely und **W. Swoboda.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 23. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1951.)

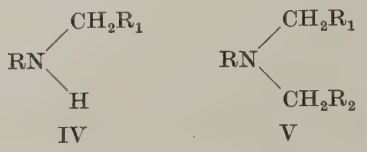
Die Reduktion von substituierten Säureamiden zu Aminen gleicher Kohlenstoffzahl mit Lithiumaluminiumhydrid (LAH) stellt, was allerdings leider noch viel zu wenig bekannt ist, ein ausgezeichnetes Mittel zur Darstellung sekundärer und tertiärer Basen dar, wobei die leicht zugänglichen N-Acylverbindungen der entsprechenden Basen als Ausgangssubstanzen dienen. Voraussetzung ist allerdings, daß sich im Molekül keine sonst noch durch LAH angreifbare funktionellen Gruppen befinden, da eine selektive Reduktion der Amidgruppe gegenüber anderen infolge schwerer Reduzierbarkeit der Amidgruppe nicht möglich ist. Diese Methode ist besonders wertvoll, da es bisher keine allgemein anwendbare Methode zur Reindarstellung sekundärer und tertiärer Amine mit verschiedenen Substituenten gibt. In einer Arbeit beschreiben *A. Uffer* und *E. Schlittler*[1] die Reduktion einer Anzahl von unsubstituierten, mono- bzw. disubstituierten Säureamiden mit LAH, wobei sie die Amine der Typen I, II und III in guter Ausbeute erhielten.



Man kann aber die Darstellung der Amine auch stufenweise durchführen, indem man ein primäres oder sekundäres Amin acyliert und die entstandenen Amide reduziert. Je nach der Art der Säuren können verschiedene Alkylreste eingeführt werden. Die Amine besitzen aber alle ein gemeinsames Strukturmerkmal, nämlich —CH_2R, wobei R entweder

[1] Helv. chim. Acta **31**, 1391 (1948).

H oder einen anderen Rest darstellt. Die Amine haben dementsprechend die allgemeine Struktur III, IV und V.



IV V

Bis jetzt sind nur zwei Fälle bekannt, bei welchen eine Abweichung vom normalen Reaktionsverlauf festgestellt werden konnte. So berichten *R. F. Nystrom* und *W. G. Brown*[2], daß N-Diäthylbenzamid in Benzylalkohol und Diäthylamin gespalten wird. *P. Karrer* und Mitarbeiter[3] erhielten bei der Reduktion von Dibenzoylhistidinester unter Abspaltung der am Kernstickstoff befindlichen Benzoylgruppe das Monobenzoylhistidinol.

Wir haben uns in dieser Arbeit mit der Einführung der Methylgruppe befaßt und dazu zunächst die N-Formylverbindungen der Reduktion mit LAH unterworfen. Es ist uns so leicht gelungen, am Stickstoff die Methylgruppe ohne Nebenreaktionen einzuführen. Der Reduktion wurden die Formylverbindungen von Anilin, β-Naphthylamin und DL-β-Phenylalanin unterworfen und die entsprechenden N-Methylderivate in guter Ausbeute erhalten. Bei der letztgenannten Verbindung trat auch noch eine Reduktion der Carboxylgruppe ein.

Das erhaltene N-Methyl-β-phenyl-alaninol war bisher unbekannt. Es schmilzt aus Petroläther umkristallisiert bei 70 bis 71°. Seine Konstitution wurde durch Reduktion des β-Phenyl-α-methylamino-propionsäureäthylesters mit LAH bewiesen.

Diese Versuche sind schon seit längerer Zeit beendet. Mittlerweile sind Arbeiten von *J. Ehrlich*[4] und von *K. E. Hamlin* und *A. W. Weston*[5] erschienen, in welchen über zwei weitere Fälle berichtet wurde, wo die N-Methylierung eines primären und eines sekundären Amins auf diese Weise gelang.

Die Verwendung der Formylverbindungen hat einige Nachteile: Die Amine müssen oft mehrere Stunden mit konzentrierter Ameisensäure erhitzt werden; es können bei empfindlichen Stoffen dabei leicht Veränderungen im Molekül eintreten. Außerdem ist die Löslichkeit der Formylverbindungen manchmal gering. Wir untersuchten deshalb auch die Umsetzung der N-Carbalkoxyverbindungen mit LAH, die aus den Aminen durch Umsetzung mit Chlorkohlensäureester sehr einfach er-

[2] J. Amer. chem. Soc. **70**, 3738 (1948).
[3] Helv. chim. Acta **32**, 1936 (1949).
[4] J. Amer. chem. Soc. **70**, 2286 (1948).
[5] J. Amer. chem. Soc. **71**, 2210 (1949).

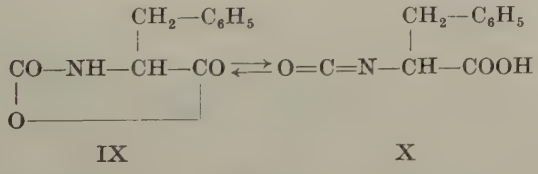
hältlich sind und außerdem bessere Löslichkeit als die Formylverbindungen aufweisen. Wegen ihrer strukturellen Verwandtschaft mit den N-Formylverbindungen war nach den bisherigen Erfahrungen zu erwarten, daß daraus die gewünschten N-Methylderivate entstehen werden. Tatsächlich konnten aus N-Carbäthoxyanilin, N-Carbäthoxybenzylamin und N-Carbomethoxysarkosin die entsprechenden N-Methylverbindungen in sehr guter Ausbeute erhalten werden. Sie liegen um 80%.

In diesem Zusammenhang teilen wir auch die Ergebnisse der Reduktion des D,L-Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrids IX mit LAH mit. Wir erhielten als wohlcharakterisierte Stoffe:

1. N-Formyl-phenylalanin, 2. N-Methyl-phenylalaninol, 3. Phenylalaninol.
VI VII VIII

Die Ausbeute an VI ist sehr gering, und man wird mit der Annahme wohl nicht fehlgehen, daß ein Teil des primär bei der Reduktion des N-Carbonsäureanhydrids entstandenen N-Formylphenylalanins von den Li-Al-Komplexen eingeschlossen wird und sich so der weiteren Reduktion entzieht. Von den als hauptsächliches Reduktionsprodukt entstehenden Verbindungen VII und VIII überwiegt VIII. Bei seiner Bildung muß die Einwirkung des LAH mit einer primären Abspaltung der Carboxylgruppe vom Stickstoff verbunden sein.

Vielleicht weist die Bildung des N-Formyl-phenylalanins und des N-Methyl-phenylalaninols darauf hin, daß unter den Reaktionsbedingungen ein Teil des N-Carbonsäureanhydrids in der isomeren Isocyanatform X reagiert.



IX X

Daß Isocyanate mit LAH reduzierbar sind, haben wir am Beispiel des Phenylisocyanats nachgewiesen, aus dem in 89%iger Ausbeute N-Methylanilin entstand.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch die Amide der Palmitin- und Stearinsäure reduziert und in sehr guter Ausbeute Cetylamin und Octadecylamin erhalten, die als Hydrochloride isoliert und charakterisiert wurden. Diese Methode eignet sich wegen des geringen LAH-Verbrauches ausgezeichnet für die Darstellung dieser Amine, da nach den üblichen Darstellungsmethoden, denen meist mehr technische Bedeutung zukommt, auch noch di- und trisubstituierte Amine entstehen.

Experimenteller Teil.

Reduktion der N-Formylverbindungen.

Die Darstellung der N-Formylverbindungen erfolgte aus den Aminen und Ameisensäure[6–8].

2 g der N-Formylverbindung werden, bei leichter Löslichkeit der Substanz in Äther, zu einer Lösung von 1,5 Mol LAH in 50 ml absol. Äther zugetropft. Wenn geringere Löslichkeit vorliegt, wird nach dem Soxhletprinzip gearbeitet, wobei man zweckmäßig die Substanz über Watte in die Hülse füllt und so den Fortgang der Extraktion gut beobachten kann. Nachdem alles zugegeben ist, wird noch 12 Stdn. erhitzt und nach dem Erkalten mit der erforderlichen Menge Wasser (auf 1 g LAH kommen 2 ml Wasser) zersetzt und die Hydroxyde mehrmals mit Äther ausgekocht. Die Rückstände der vereinigten Ätherauszüge wurden der Kugelrohrdestillation unterworfen und die erhaltenen N-Methylverbindungen, wie in Tabelle 1 angegeben, identifiziert.

Tabelle 1.

Verbindung	Red. Produkt	Ausbeute %	Identifiziert durch
C_6H_5NHCHO	$C_6H_5NHCH_3$	85	Acetylderivat: Schmp. 102°, Lit.: 102°[12] n_D^{16} der Base 1,5728, Lit.: $n_D^{16,6}$ 1,5729
$C_{10}H_7NHCHO$	$C_{10}H_7NHCH_3$	82	Pikrat: Schmp. 144 bis 147° Lit.: 145°[9] Chlorhydrat: Schmp. 182 bis 183°, Lit.: 182 bis 183°[9]
$C_6H_5CH_2CHCOOH$ | NHCHO	$C_6H_5CH_2CHCH_2OH$ | $NHCH_3$	73	Analyse: $C_{10}H_{15}ON$
			Ber. C H / Gef. C H
			72,68 9,16 / 72,87 9,21

Synthese des DL-*N-Methyl-β-phenyl-alaninols.*

x-Chlor-β-phenyl-propionsäure[10]: 5,2 g DL-Phenylalanin werden in 150 ml konz. Salzsäure und 140 ml Wasser gelöst und die Lösung von 4,6 g Natriumnitrit in 6 ml Wasser während 2 Stdn. eingerührt. Nach weiterem 3stündigen Rühren wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Sodalösung geschüttelt,

[6] *E. Fischer* und *W. Schoeller*, Liebigs Ann. Chem. **357**, 2 (1907).
[7] *F. K. Kleine*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **22**, 327 (1896).
[8] *C. Liebermann* und *P. Jacobson*, Liebigs Ann. Chem. **211**, 42 (1881).
[9] Beilstein **12**, 1273.
[10] *S. Kanao*, Chem. Zbl. **1938 II**, 1580.

diese mit etwas Zinkstaub entfärbt und nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure ausgeäthert. Der sirupöse Rückstand wird der Kugelrohrdestillation unterworfen. Bei 12 mm und 160 bis 180° Badtemp. geht unter teilweiser Zersetzung ein dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Öl über. 3,15 g.

DL-N-Methyl-phenyl-alanin. 3,15 g α-Chlor-β-phenyl-propionsäure werden in der Kälte mit 4,75 ml 33%iger Methylaminlösung versetzt. Nach 2wöchigem Stehen schieden sich 0,4 g Kristalle ab, die aus Wasser umkristallisiert einen Schmp. von 249 bis 252° zeigen (Lit.: 252 bis 254°[11]). Die Abscheidung weiterer Säure zog sich noch Wochen hinaus. 1,3 g.

DL-N-Methyl-β-phenyl-alaninäthylester. 0,3 g N-Methyl-phenyl-alanin werden mit absol. Äthylalkohol und trock. HCl verestert, der Alkohol im Vak. abgedampft, der Rückstand tropfenweise mit Natronlauge versetzt und die jeweils entstehende trübe Lösung ausgeäthert. Nach Destillation im Kugelrohr (135 bis 150°/12 mm) 0,3 g farbloses Öl.

DL-N-Methyl-β-phenyl-alaninol. Eine Lösung von 0,3 g des Esters in 15 ml absol. Äther wird zu einer Lösung von 0,25 g LAH in 50 ml Äther zutropfen gelassen; nach halbstündigem Erhitzen zersetzt man mit 0,6 ml Wasser und extrahiert die Hydroxyde mit Äther. Der Rückstand, 0,2 g weiße Kristalle. Aus Petroläther umkristallisiert, Schmp. 69,5 bis 70,5°. Zeigt mit dem bei der Reduktion von N-Formyl-phenyl-alanin erhaltenen Produkt keine Depression.

Reduktion der N-Carbalkoxyverbindungen.

Die Reduktion und Aufarbeitung erfolgte wie bei den N-Formylverbindungen angegeben. Über Ausbeuten und Charakterisierung der Reduktionsprodukte siehe Tabelle 2.

Reduktion von Phenylisocyanat.

Reduktion und Aufarbeitung wie vorhin angegeben. Ausbeute an N-Methylanilin 89%.

Gef.: $n_D^{15,7}$ 1,5729, Lit.: $n_D^{16,6}$ 1,57292[12].
Acetylderivat: Schmp. 102°, Lit.: 102°[12].

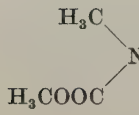
Reduktion von D,L-Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid.

Die Darstellung des N-Carbonsäureanhydrids erfolgte nach *Curtius*[13].

3,34 g Anhydrid (0,0175 Mole) werden in eine Soxhlethülse gefüllt und zu einer Lösung von 1,65 g LAH (0,0432 Mole) in 200 ml absol. Äther extrahiert. In 2 bis 3 Stdn. ist das N-Carbonsäureanhydrid völlig in Lösung gegangen. Von diesem Zeitpunkt an wurde noch weitere 20 Stdn. auf dem Wasserbad bei leichtem Sieden gehalten. Die milchig trübe Reaktionslösung wurde langsam mit 3,5 ml Wasser versetzt, wobei noch überschüssiges LAH zerstört und die Metallkomplexe hydrolysiert werden. Das so erhaltene

[11] Z. Biochem. **27**, 493 (1910).
[12] Beilstein **12**, 136, 245.
[13] Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1543 (1922).

Tabelle 2.

Verbindung	Red. Produkt	Ausbeute %	Identifiziert durch
$C_6H_5NHCOOC_2H_5$	$C_6H_5NHCH_3$	88,5	Acetylderivat: Schmp. 102°, Lit.: 102°[12] $n_D^{20,4}$ der Base 1,5692, Lit.: $n_D^{21,2}$ 1,5702
$C_6H_5CH_2NHCOOC_2H_5$	$C_6H_5CH_2NHCH_3$	79	Chlorhydrat: Schmp. 174 bis 177°, Lit.: 174 bis 175°[14]
	$(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$	87	Pikrolonat: Schmp. 196 bis 198° (Zers.), Lit.: um 197° (Zers.)[15]
			Analyse: $C_{14}H_{19}O_6N_5$
			Ber. N 19,82 — Gef. N 20,00

breiige Reaktionsprodukt wurde in eine Soxhlethülse gefüllt und mit dem durchfiltrierten Äther 2 bis 3 Tage extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieben 2,6 g braunes, von Kristallen durchsetztes Öl. Durch Destillation im Kugelrohr (80 bis 105°/0,03 mm) wurden 2,1 g farbloses Öl gewonnen, das bald erstarrte.

0,5 g des Destillates wurden in 20 ml Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,9 g Pikrolonsäure in 75 ml Alkohol vereinigt. Nach kurzer Zeit fiel ein feinkristallines Pikrolonat aus, das aus viel Alkohol umgelöst wurde. 0,8 g gelbe Nadeln. Schmp. 207° u. Zers. (unkorr.). Da die Analyse für das Vorliegen des Phenylalaninol-pikrolonates sprach, wurde DL-Phenylalaninäthylester mit LAH reduziert[16]. Das Pikrolonat des so gewonnenen Phenylalaninols zeigte mit dem obigen keine Depression.

$C_{19}H_{21}O_6N_5$. Ber. C 54,98, H 5,10. Gef. C 54,74, H 5,17.

Aus der Mutterlauge konnten 0,3 g orangefarbige, derbe Kristalle isoliert werden, die über 160° sinterten und von 175 bis 180° schmolzen. Nach 2maligem Umlösen aus Alkohol wurden 0,2 g orangefarbige Kristalle erhalten, die im *Kofler* bei langsamem Erhitzen über 160° schmelzen, dann teilweise in Blättchen wieder erstarren und bei 179 bis 180° schmelzen. Das aus dem vorhin beschriebenen synthetischen N-Methyl-phenylalaninol

[14] Beilstein **12**, 1019.

[15] Beilstein **24**, 52.

[16] *P. Karrer, P. Portmann* und *M. Suter*, Helv. chim. Acta **31**, 1617 (1948).

gewonnene Pikrolonat zeigte dasselbe Schmelzverhalten und gab mit dem obigen keine Depression.

Zur Isolierung des N-Formyl-phenylalanins wurden die Hydroxyde nach der Ätherextraktion in verd. Schwefelsäure gelöst und die wäßr. Lösung mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers verblieb nur wenig grauer Rückstand, dem ein Geruch nach Ameisensäure anhaftete. Aus Äther umgelöst, wurden 64 mg einer alkalilöslichen Verbindung gewonnen, die bei 165° schmolz. Mit synthetischem N-Formyl-phenylalanin keine Depression.

$C_{10}H_{11}O_3N$. Ber. C 62,15, H 5,74. Gef. C 61,95, H 5,94.

Reduktion von Palmitinsäureamid und Stearinsäureamid.

0,0075 Mole des Amids (2 g) werden zu einer Lösung von 0,6 g LAH (0,0158 Mole) in 50 ml Äther extrahiert und nach Beendigung der Extraktion noch weitere 20 Stdn. bei leichtem Sieden gehalten. Nach der Zersetzung mit Wasser werden die Hydroxyde mit Äther erschöpfend extrahiert. Der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand erstarrte in beiden Fällen beim Abkühlen sofort zu einer wachsartigen, schwach basisch riechenden Masse. Zur Reinigung über das Chlorhydrat wurde in Alkohol aufgenommen, mit 1 ml konz. Salzsäure versetzt und im Vak. zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde aus Alkohol und Äther umkristallisiert.

Chlorhydrat von	Ausbeute %	Schmp.	Cl	
			Ber.	Gef.
Cetylamin	83	Ab 120° Sintern, 150 bis 165° Schmelzen[17]	12,74	12,83
Octadecylamin	88	Ab 120° Sintern, 156 bis 160° Schmelzen	11,53	11,79

Die Analysen wurden von Dr. *G. Kainz* im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts durchgeführt.

[17] *H. P. Teunissen*, Chem. Zbl. **1927 II**, 236, findet gleiches Schmelzverhalten.

Die Lichtstreuung der Lösungen unfraktionierter Polystyrole und von Fraktionen.

Von

J. W. Breitenbach und **E. Duch.**

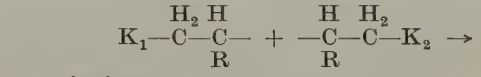
Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

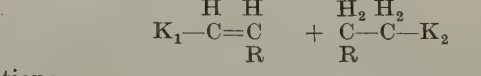
(Eingelangt am 14. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Lichtstreuungsmessungen werden in immer stärkerem Ausmaß zur Bestimmung der Größe und Gestalt von Makromolekeln in Lösung angewandt. Die Methode ist theoretisch und experimentell so gut fundiert, daß es uns lohnend erschien, ihre Anwendung zur Lösung eines wichtigen polymerisationskinetischen Problems zu versuchen. Dieses offene Problem des Radikalkettenmechanismus der Polymerisation ungesättigter Verbindungen ist die Frage, ob die Abbruchsreaktion bei dieser Kettenreaktion durch die *Disproportionierung* oder durch die *Addition* zweier wachsender Ketten erfolgt, oder ob unter Umständen beide Mechanismen *nebeneinander* bestehen.

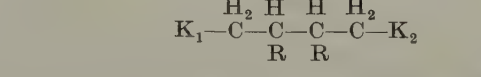
Abbruchsreaktion:



1. Disproportionierung:



2. Addition:



K_1 und K_2 bezeichnen Polystyrolketten beliebiger Länge.

Falls das Auftreten von Übertragungsreaktionen ausgeschlossen werden kann, so ist im ersten Fall der mittlere Polymerisationsgrad der

---

[1] Z. physik. Chem., Abt. B **30**, 379 (1935); **43**, 25 (1939).

Polymerisate identisch mit der mittleren kinetischen Kettenlänge, im zweiten Fall doppelt so groß. Außerdem besteht, was für unseren Zweck besonders wichtig ist, auch für jeden der beiden Fälle eine verschiedene *Verteilungsfunktion* für die Polymerisationsgrade im Polymerisat, wie zuerst *G. V. Schulz*[1] gezeigt hat. Diese verschiedene Verteilungsfunktion hat nämlich Einfluß auf das Ausmaß der optischen Trübung der Lösungen solcher Polymerisate. Für eine ideale Lösung einer Substanz mit der Konzentration c g/cm³ und dem Molgewicht M ist die Trübung τ ($\tau = \tau' - \tau_0$, Differenz zwischen der Trübung der Lösung τ' und der des Lösungsmittels τ_0, wobei $\tau' = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I}$, also der Extinktionskoeffizient der nicht absorbierenden Lösung ist) gegeben durch:

$$\tau = H\, c\, M,$$

wobei

$$H = \frac{32\, \pi^3\, n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2}{3\, \lambda^4\, N_L}$$

ist. n ist der Brechungsexponent des Lösungsmittels, λ die Wellenlänge des verwendeten Lichtes im Vakuum, N_L die *Loschmidt*sche Zahl und $\frac{\partial n}{\partial c}$ die Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindex der Lösung[2].

Enthält die ideale Lösung eine Reihe von Substanzen von verschiedenem Molgewicht (M_1, $M_2 \ldots M_n$) in verschiedener Konzentration (c_1, $c_2 \ldots c_n$), so ist ihre Trübung

$$\tau = H \sum_1^n c_i\, M_i.$$

Das Molgewicht $\bar{M}_\tau$ einer einheitlichen Substanz, die bei der gleichen Konzentration c

$$c = \sum_1^n c_i$$

die gleiche Trübung geben würde, ist daher

$$\bar{M}_\tau = \frac{\sum_1^n c_i M_i}{\sum_1^n c_i}.$$

Diesen Wert $\bar{M}_\tau$ pflegt man als den Gewichtsmittelwert des Molgewichtes zu bezeichnen. Er wird aus der Trübung einer idealen Lösung erhalten nach

$$\bar{M}_\tau = \tau / H\, c.$$

---

[2] *P. Debye*, J. appl. Physics **15**, 338 (1944).

Bei einem Polymerisat mit dem mittleren Molgewicht $\overline{M}$, dessen Verteilungsfunktion der der kinetischen Ketten (Disproportionierungsabbruch) entspricht, ist

$$\overline{M}_\tau = 2\,\overline{M},$$

wie man durch eine elementare Summierung zeigen kann[3]. $\overline{M}$ ist die Zahl, durch die man das Gewicht einer bestimmten Menge des Polymeren dividieren muß, um die Anzahl der darin enthaltenen Mole zu erhalten. Sie wird durch osmotische Messungen ermittelt.

Für ein Polymerisat, bei dem jede Molekel aus zwei kinetischen Ketten besteht (Additionsabbruch), gilt

$$\overline{M}_\tau = 1{,}5\,\overline{M}.$$

Es müßte also möglich sein, durch vergleichende osmotische und Trübungsmessungen, sofern die erreichbare Genauigkeit groß genug ist, eine Entscheidung zwischen den beiden Abbruchsmechanismen zu finden. Die vorliegende Arbeit stellt einen ersten Versuch in dieser Richtung dar.

Apparatives und Eichung[4].

Aus äußeren Gründen waren wir zu einer visuellen Messung gezwungen. Es wurde ein *Zeiß*sches Stufenphotometer verwendet. Unsere Meßanordnung war daher analog dem *Zeiß*schen Zusatzgerät zur Trübungsmessung, nur daß unter einem Winkel von 90° zum Primärstrahl gemessen wurde. Eine ähnliche Anordnung ist in der Literatur schon beschrieben[5] und wir verzichten daher auf nähere Angaben. Als Primärlicht wurde die durch entsprechende Filter isolierte Wellenlänge 5461 Å einer Quecksilberlampe verwendet. Zur Streulichtmessung genügten 5 cm³ Flüssigkeit.

Besonderer Wert wurde auf die absolute Eichung der Apparatur gelegt. Diese erfolgte mit Hilfe eines ideal diffus reflektierenden Plättchens aus rein weißem, sogenanntem amorphem Magnesit der Lagerstätte Kraubath (Steiermark), das matt poliert und mit Salzsäure geätzt worden war. Sein absolutes Reflexionsvermögen war 0,97[6]. Durch Vergleich der Streulichtstärke von besonders gereinigtem Benzol mit der Intensität des vom Plättchen reflektierten Lichtes wurde der Absolutwert der Trübung des Benzols τ_{5461} zu

$$\tau_{5461} = 2{,}28 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{cm}^{-1}$$

bestimmt. Das stimmt befriedigend mit dem aus den Angaben von *Peyrot*[7]

---

[3] *J. W. Breitenbach* und *H. Schneider*, Mh. Chem. **78**, 1 (1948).

[4] Die genauen experimentellen Angaben über alle hier mitgeteilten Versuche finden sich in der Dissertation von *E. Duch*, Universität Wien (1951).

[5] *R. S. Stein* und *P. Doty*, J. Amer. chem. Soc. **68**, 159 (1946).

[6] Für die Überlassung zweier von der Ciba A. G., Basel, hergestellten Barytweißplättchen sowie für die Absolutmessung des Reflexionsvermögens dieser Plättchen und der Relativmessung des von uns präparierten Magnesitplättchens, die am eidgenössischen Amt für Maße und Gewichte in Bern ausgeführt wurden, sind wir Herrn Prof. Dr. *H. König*, Bern, zu großem Dank verpflichtet.

zu berechnenden, zweifellos genaueren Wert von $2{,}33 \cdot 10^{-4}\,cm^{-1}$ überein. Es ist damit gezeigt, daß unsere Meßanordnungen mit einer für unsere Zwecke ausreichenden Genauigkeit zu messen gestattet.

Polystyrole.

Wie schon erwähnt, konnte nur unter einem Winkel von 90° zum Primärstrahl gemessen werden. Wir beschränkten daher unsere Messungen auf verhältnismäßig niedrigmolekulare Polystyrole, bei denen die Ausdehnung der Molekel in der Lösung klein gegen die Wellenlänge des verwendeten Lichtes ist, bei denen also keine merkliche Dissymmetrie der Streuung auftritt und daher die Trübung aus der Intensität des unter 90° gestreuten Lichtes ohne weiteres berechnet werden kann.

Die unfraktionierten Polystyrole wurden durch Polymerisation mit Benzoylperoxyd im Hochvakuum hergestellt. Die näheren Angaben befinden sich in Tabelle 1.

Tabelle 1. Herstellungsbedingungen und Molgewichte der unfraktionierten Polystyrole.

Bezeichnung	Peroxydkonz. Mole/Mol Styrol	Polymerisations-			Peroxydumsatz %	Polymerisat	
		Temp. °C	Dauer St.	Umsatz %		$[\eta]_{Tol}$ lit/g	$\bar{M}$ [8]
PS 1 ..	$8 \cdot 10^{-3}$	80	0,3	9,2	6,1	0,025	29000
PS 3 ..	$8 \cdot 10^{-3}$	58	1,75	6,5	—	0,039	50000
PS 4 ..	$8 \cdot 10^{-3}$	50	5	8,9	1,6	0,047	63000
PS 7 ..	$2 \cdot 10^{-3}$	58	3,5	11,5	3,6	0,068	100000
PS 8 ..	$2 \cdot 10^{-3}$	53	6	7,9	2,9	0,080	123000
PS 9 ..	$2 \cdot 10^{-3}$	53	6	7,9	2,9	0,076	115000

Die Polystyrolfraktionen waren durch Fraktionierung eines bei 150° durch rein thermische Polymerisation gebildeten Polystyrols erhalten worden. F 1 ($[\eta]_{Tol} = 0{,}091$, $M = 160000$), F 2 ($[\eta]_{Tol} = 0{,}0785$) und F 3 ($[\eta]_{Tol} = 0{,}077$) wurden von *A. Renner*[9] durch fraktionierte Fällung aus Methyläthylketonlösung hergestellt (Zerlegung in 6 Fraktionen). F 7 wurde von *E. Forster*[10] auf die gleiche Weise als niedrigstmolekulare Fraktion eines in 7 Fraktionen zerlegten Polymerisats erhalten. Das Molgewicht wurde osmotisch in Benzol zu 42000 bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion.

Zur Ermittlung der Konstanten H ist die Bestimmung des Brechungsindex des Lösungsmittels n und die Abhängigkeit des Brechungsindex

[7] *M. Peyrot*, C. R. Acad. Sci. Paris **203**, 1512 (1936); Ann. de Physique (11) **9**, 335 (1938).

[8] Aus der Grundviskosität berechnet nach der osmotisch ermittelten Gleichung $\log \bar{M} = 6{,}46 + 1{,}247 \log [\eta]_{Tol}$; vgl. *J. W. Breitenbach, A. J. Renner, H. P. Frank* und *E. Kindl*, Mh. Chem. **81**, 455 (1950).

[9] Dissertation, Universität Wien (1950).

[10] Unveröffentlichte Versuche.

von der Konzentration des Polystyrols $\frac{\partial n}{\partial c}$, die bei den verwendeten kleinen Konzentrationen konstant ist, für $\lambda = 5461$ Å notwendig. In Tabelle 2 sind diese Größen für die untersuchten Systeme zusammengestellt.

Tabelle 2. Optische Konstanten der untersuchten Polystyrollösungen.

Lösungsmittel	n	$\frac{\partial n}{\partial c}$ (cm³ g⁻¹)	H (cm² g⁻²)
Methyläthylketon.....	1,38029	0,220	$5{,}70 \cdot 10^{-6}$
Benzol	1,50404	0,106	$1{,}57 \cdot 10^{-6}$
Tetrachlorkohlenstoff ..	1,46283	0,141	$2{,}63 \cdot 10^{-6}$

In Abb. 1, 2 und 3 sind die Ergebnisse der Streulichtmessungen wiedergegeben.

Bei allen untersuchten Systemen besteht eine lineare Abhängigkeit der Hc/τ-Werte von der Konzentration. Die Schnittpunkte mit der Ordinatenachse können daher mit guter Genauigkeit bestimmt und daraus die Gewichtsmittelwerte der Molgewichte berechnet werden. Tabelle 3 enthält das Ergebnis dieser Berechnung.

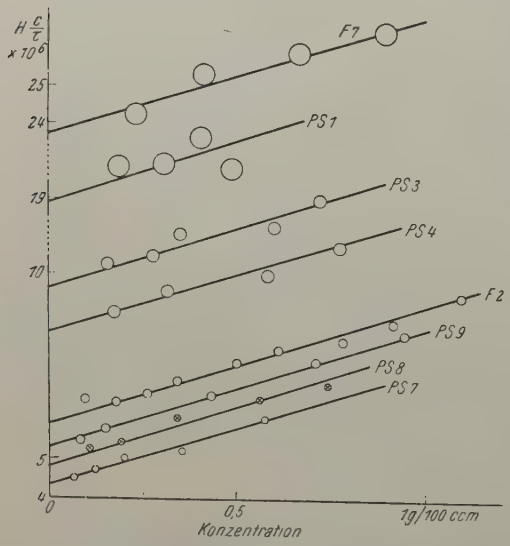


Abb. 1. Trübungsmessungen an Lösungen von Polystyrol in Methyläthylketon. Die Bedeutung der Bezeichnung der Substanzen ist im Text angegeben.

Bei F 7 fällt das Trübungsmittel mit dem mittleren Molgewicht zusammen. Die etwas größere Abweichung bei F 1 kommt wahrscheinlich daher, daß dieses nicht so scharf fraktioniert ist wie F 7. Bei den unfraktionierten Polymerisaten PS 1, PS 3, PS 4 und PS 7 ist der Trübungsmittelwert annähernd doppelt so groß wie das mittlere Molgewicht. Nach dem eingangs Ausgeführten spricht das dafür, daß die Verteilungsfunktion der Polymerisationsgrade dieser Polymerisate mit der der kinetischen Ketten identisch ist. Da unter den angewandten Reaktionsbedingungen eine Übertragungsreaktion, sei es mit Monomerem oder

Tabelle 3. Vergleich zwischen $\overline{M}_\tau$ und $\overline{M}$ für unfraktionierte Polystyrole und Fraktionen.

Bezeichnung	Mittleres Molgewicht $\overline{M}$	Trübungsmittel $\overline{M}_\tau$	$\overline{M}_\tau/\overline{M}$
F 1	160000	178000	1,1
F 7	42000	42000	1,0
PS 1	29000	53000	1,8
PS 3	50000	103000	2,1
PS 4	63000	119000	1,9
PS 7	100000	220000	2,2
PS 8	123000	200000	1,6
PS 9	115000	188000	1,6

Peroxyd, wenn überhaupt, so nur eine sehr geringe Rolle spielt[11], so ist die einfachste Erklärung für diesen Befund ein Disproportionierungsabbruch. Etwas in Frage gestellt wird diese Erklärung allerdings durch die Ergebnisse an PS 8 und PS 9, bei denen aber das mittlere Molgewicht vielleicht doch schon etwas zu hoch ist, um die Trübung nur aus einer Streulichtmessung unter 90° zu bestimmen. Zweifellos müssen hier noch Dissymmetriemessungen ausgeführt werden. Es ist aber bemerkenswert, daß von *H. P. Frank* und *J. W. Breitenbach*[12] durch osmotische und Viskositätsmessungen an einem durch rein thermische Polymerisation gewonnenen Polystyrol und an daraus hergestellten Fraktionen gezeigt werden konnte, daß auch dort die Verteilungsfunktion der der kinetischen Ketten entspricht. Es scheint also diese Verteilung beim Polystyrol doch eine allgemeine Bedeutung zu haben.

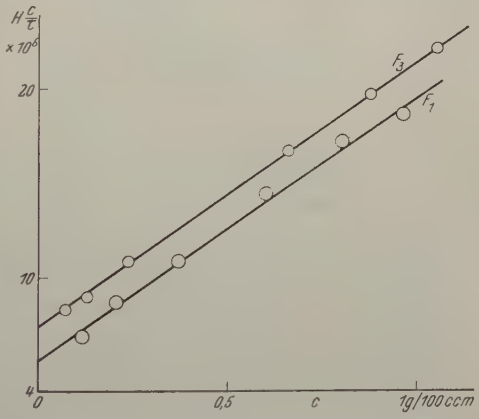


Abb. 2. Trübungsmessungen an Lösungen von zwei Polystyrolfraktionen (F 1, F 3) in Benzol.

Von Interesse ist noch eine Diskussion der Neigung der Trübungsgeraden ($H\,c/\tau$ gegen c). Innerhalb des von uns untersuchten Molgewichtsbereiches ist diese Neigung unabhängig vom Molgewicht. Sie beträgt für Benzol $1{,}42 \cdot 10^{-3}$ cm^3 g^{-2}, Tetrachlorkohlenstoff $1{,}24 \cdot 10^{-3}$ cm^3 g^{-2}, Methyläthylketon $3{,}015 \cdot 10^{-4}$ cm^3 g^{-2}. Diese Neigung ist die gleiche

[11] Unveröffentlichte kinetische Versuche von *J. W. Breitenbach* und *E. Kindl*.

[12] J. Polymer. Sci. **6**, 609 (1951).

für Fraktionen und unfraktionierte Polymerisate. Das steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen neuerer theoretischer Arbeiten[13], aber im Widerspruch zu früheren Ergebnissen[14], nach welchen Unterschiede in der Neigung bei Fraktionen und Gemischen von Fraktionen auftreten. Die Verteilungsbreite unserer unfraktionierten Polymerisate ist sicher so groß, daß eine Abhängigkeit der Neigung von der Verteilungsfunktion klar hätte zum Ausdruck kommen müssen. Man kann mit Sicherheit annehmen, daß keine solche Abhängigkeit vorhanden ist.

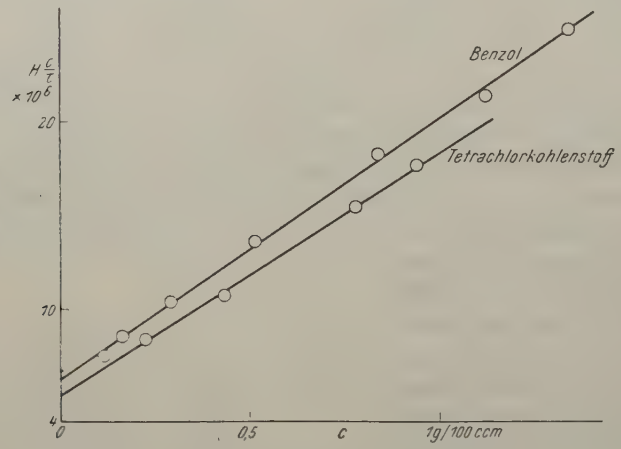


Abb. 3. Trübungsmessungen an Lösungen der Polystyrolfraktion F 2 in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

Bei dem System Polystyrol—Methyläthylketon, bei dem in dem untersuchten Molgewichtsbereich auch eine lineare Abhängigkeit des reduzierten osmotischen Druckes von der Konzentration besteht[15], ist es möglich, die Neigung der osmotischen und Trübungsgeraden miteinander in Beziehung zu setzen. Gilt nämlich für den reduzierten osmotischen Druck in einem bestimmten Lösungsmittel

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + Bc$$

(B ist eine für das betreffende Polymer-Lösungsmittelsystem charakteristische Konstante), so besteht für die Trübung in dem gleichen System die Gleichung

[13] Vgl. *H. C. Brinkman* und *J. J. Hermans*, J. chem. Physics **17**, 574 (1949).

[14] *P. M. Doty, B. H. Zimm* und *H. Mark*, J. chem. Physics **13**, 159 (1945). — *P. M. Doty*, J. Chim. physique **44**, 76 (1947).

[15] *J. W. Breitenbach* und *H. P. Frank*, Mh. Chem. **79**, 531 (1948). — *H. P. Frank* und *J. W. Breitenbach*, ibid. **81**, 570 (1950).

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} + \frac{2B}{RT}c.$$

Aus den Lichtstreuungsmessungen berechnet sich $B = 3{,}66 \cdot 10^6$ ($cm^6\,g^{-1}\,sec^{-2}$), aus osmotischen Messungen $B = 3{,}5 \cdot 10^6$. Die Übereinstimmung ist so gut, als man überhaupt nur erwarten kann.

Etwas unklar ist die Sachlage allerdings bei dem System Polystyrol—Benzol. In Abb. 4 ist die Konzentrationsabhängigkeit des reduzierten osmotischen Druckes von F 1 in Benzol wiedergegeben[9].

Im Konzentrationsbereich von etwa 10 bis 30 g/l ist auch hier die Abhängigkeit linear, bei kleineren Konzentrationen tritt eine deutliche Aufwärtskrümmung ein. Aus der Neigung des linearen Teiles ergibt sich $B = 1{,}9 \cdot 10^7$. Dem Verlauf zwischen 0 und 10 g/l würde im Mittel etwa $B = 1{,}1 \cdot 10^7$ entsprechen. Der aus der Trübungsgeraden, die im Konzentrationsbereich zwischen 0 und 10 g/l bestimmt wurde, berechnete B-Wert ist $1{,}72 \cdot 10^7$. Er entspricht also viel eher dem aus dem linearen Teil der π/c-Kurve zwischen 10 und 30 g/l berechneten Wert. Um die Frage nach einer eventuellen Krümmung der Hc/τ-Funktion bei kleinen Konzentrationen mit größerer Genauigkeit beantworten zu können, haben wir F 2 in Tetrachlorkohlenstofflösung gemessen. Das Eigenstreulicht des Tetrachlorkohlenstoffes ist nämlich bedeutend kleiner als das des Benzols, das vom gelösten Polymeren herrührende Streulicht hat dagegen eine größere Intensität und die Steigung der Geraden ist fast die gleiche wie im Benzol. Aber auch bei der so erreichten größeren Genauigkeit ist der Verlauf vollständig linear (siehe Abb. 3). Die Abweichung der beiden Ordinatenschnittpunkte voneinander ($6{,}2 \cdot 10^{-6}$ in Benzol, $5{,}4 \cdot 10^{-6}$ in Tetrachlorkohlenstoff) sowie von dem in Methyläthylketon ($6{,}0 \cdot 10^{-6}$) ist wohl zu gering, um irgendwelche Schlüsse zu erlauben. Die Unstimmigkeit mit den osmotischen Messungen bezüglich der Neigung bei kleinen Konzentrationen bedarf noch einer weiteren Untersuchung.

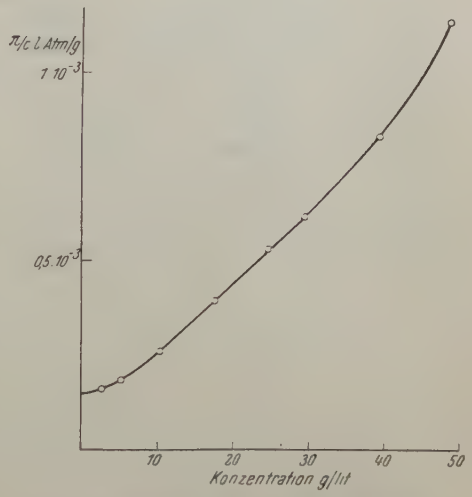


Abb. 4. Abhängigkeit des reduzierten osmotischen Druckes von der Konzentration. F 1 in Benzollösung.

Zusammenfassung.

1. Die Trübung von Lösungen von Polystyrolen mit mittleren Molgewichten zwischen 29000 und 160000 wurde in Methyläthylketon, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff gemessen.

2. Es wurde an durch Polymerisation unter kinetisch definierten Bedingungen erhaltenen Polymerisaten, und zwar sowohl an *unfraktionierten*, als auch an *Fraktionen* gemessen. Die Trübungsmittelwerte (Gewichtsmittelwerte) des Molgewichtes der unfraktionierten Polymerisate sind in vier Fällen etwa doppelt so groß als die mittleren Molgewichte. Daraus wird geschlossen, daß die Abbruchsreaktion bei der Polymerisation eine *Disproportionierung* ist.

3. Die Neigungen der Trübungsgeraden ($H\,c/\tau$ gegen c) sind für unfraktionierte Polymerisate und Fraktionen gleich. Sie sind in dem untersuchten Bereich vom Molgewicht unabhängig. Für das System Polystyrol—Methyläthylketon wird der von der Theorie geforderte quantitative Zusammenhang zwischen der Neigung der Trübungs- und osmotischen Geraden experimentell bestätigt.

Notiz über den Endzustand bei Reaktionsablauf auf Parallelwegen.

Von

E. Abel und **F. Halla**[1].

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 21. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Die vorliegende Notiz beansprucht keineswegs, zu dem im Titel genannten Gegenstand einen neuen Beitrag zu liefern; sie will lediglich einen kurzen Hinweis geben auf die Beschaffenheit des erreichbaren Endzustandes für den so häufigen Fall, daß neben dem direkten Reaktionsweg ein oder mehrere Parallelwege über Zwischenstufen möglich sind. Für derartige Systeme ist der Ausdruck „zyklisch" vorgeschlagen worden[2]; wir halten diese Bezeichnung jedoch für wenig glücklich, da sich der — makroskopische — Reaktionsablauf zwischen Ausgangsstoff und Endprodukt einsinnig vollzieht, unter Abnahme der freien Energie auf allen Parallelwegen.

Der gleiche Gegenstand ist erstmalig vor einem halben Jahrhundert von *R. Wegscheider*[3] mit tiefer, vielleicht mit allzu tiefer Gründlichkeit behandelt worden und hat zu dem Term „thermodynamisches Paradoxon" geführt, einem Gedankenexperiment, dem, wie wir glauben, in der Natur eine tatsächliche Sachlage nicht entsprechen kann; immerhin ist eine solche wiederholt, insbesondere auch in neuerer Zeit, diskutiert worden[2].

Die — der Einfachheit halber als monomolar vorausgesetzte — Reaktion $A \rightarrow B$ verlaufe teils direkt, teils — gleichfalls monomolar — über die Zwischenstufen $Z_1, Z_2, \ldots Z_p, \ldots Z_q$. Das nachstehende Diagramm (Abb. 1) gibt wohl mit hinreichender Deutlichkeit die Art der Bezeichnungen wieder; x_0 sei das schließliche Reaktionsausmaß, erreicht auf direktem Wege, $x_1, x_2, \ldots x_p, \ldots x_q$ einerseits, $y_1, y_2, \ldots y_p, \ldots y_q$ anderseits

[1] Brüssel, 4 rue Montoyer. Association des études texturales.

[2] Siehe z. B. *A. Skrabal*, Mh. Chem. **65**, 275 (1935); **66**, 129 (1935); **81**, 239 (1950); vgl. auch Z. physik. Chem., Abt. B **6**, 382 (1930); Österr. Chem.-Ztg. **50**, 219 (1949).

[3] Mh. Chem. **22**, 849 (1901); Z. physik. Chem. **39**, 257 (1902).

die entsprechenden Ausmaße auf den einzelnen Zwischenwegen; die Geschwindigkeitskoeffizienten sind, um das Diagramm nicht allzusehr zu belasten, bloß „längs der Peripherie“ angegeben; sie laufen, für Reaktionslinien von A ausgehend oder dorthin einmündend, von k_0 über k_1, k_2, ... k_p, ... bis k_q einerseits, von $\varkappa_0$ über $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, ... $\varkappa_p$ ... bis $\varkappa_q$ anderseits; ferner für Reaktionslinien von Z_1, Z_2, ... Z_p, ... Z_q ausgehend oder dorthin einmündend, von l_1 über l_2, ... l_p ... bis l_q einerseits, von λ_1 über λ_2 ... λ_p ... bis λ_q anderseits.

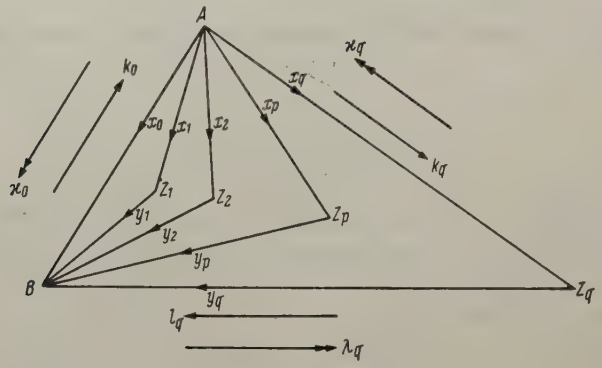


Abb. 1.

Die kinetische Bedingung für den stationären Endzustand ($t = \infty$) — wir wählen mit Absicht an dieser Stelle noch nicht den Ausdruck Gleichgewicht — ist dahin gekennzeichnet, daß sich für A, B und alle Z Abfluß und Zufluß gerade die Waage halten. Ist die Anfangskonzentration von A gleich a, und ist — wieder der Einfachheit halber — weder B noch eines der Z „vorgelegt“, so ist im Endzustand

$$(\mathrm{A})_{t=\infty} = a - \sum_{0}^{q} x_p = a - \xi$$

$$(\mathrm{B})_{t=\infty} = x_0 + \sum_{1}^{q} y$$

$$(\mathrm{Z}_1)_{t=\infty} = x_1 - y_1 = \eta_1$$

— — — — — — — — — — —

$$(\mathrm{Z}_p)_{t=\infty} = x_p - y_p = \eta_p$$

— — — — — — — — — — —,

wobei, wie man leicht erkennt, $(\mathrm{B})_{t=\infty}$ auch durch

$$(\mathrm{B})_{t=\infty} = x_0 + \sum_{1}^{q} x_p - \sum_{1}^{q} \eta_p = \xi - \sum_{1}^{q} \eta_p$$

ausgedrückt werden kann.

Die Stationaritätsbedingungen lauten

$$\left.\begin{aligned}
&\text{ad (A):} && (\varkappa_0 + \sum_1^q k_p)(a - \xi) = k_0 (\xi - \sum_1^q \eta_p) + \sum_1^q \varkappa_p \eta_p \\
&\text{ad } (Z_1): && (l_1 + \varkappa_1)\eta_1 = \lambda_1 (\xi - \sum_1^q \eta_p) + k_1 (a - \xi) \\
&\qquad\qquad \text{— — — — — — — — — — — — — — — — —} \\
&\text{ad } (Z_p): && (l_p + \varkappa_p)\eta_p = \lambda_p (\xi - \sum_1^q \eta_p) + k_p (a - \xi) \\
&\qquad\qquad \text{— — — — — — — — — — — — — — — — —.}
\end{aligned}\right\} \text{(I)}$$

Aus diesen $(q + 1)$ Gleichungen berechnen sich die $(q + 1)$ Unbekannten ξ, η_1, η_2, ... η_p ... η_q und hiermit — im Hinblick auf die obwaltende Stöchiometrie — die Endkonzentrationen der $(q + 2)$ Systemkomponenten A, B, Z_1, Z_2 ... Z_p ... Z_q.

Dieser Endzustand des Systems bedarf indessen noch einschränkender Bedingungen. Die Geschwindigkeitskoeffizienten k, $\varkappa$, l, λ sind in ihrer Gesamtheit nicht willkürlich wählbar, sie sind vielmehr durch eine wohlbekannte Beziehung verknüpft, deren *unerläßlicher* Bestand die obigen Stationaritätsbedingungen *notwendig* und *entscheidend* einschränkt. Denn es sind dieselben[4] Geschwindigkeitskoeffizienten, die — etwa in Zusammenhalt von A, Z_p und B — in die thermodynamische Beziehung

$$K_{Z_p}(A \rightarrow Z_p) \cdot K_B(Z_p \rightarrow B) \cdot K_A\ (B \rightarrow A) = 1^5$$

einzusetzen sind[6], so daß dem kinetischen Zusammenhang

$$\frac{k_p}{\varkappa_p} \cdot \frac{l_p}{\lambda_p} \cdot \frac{k_0}{\varkappa_0} = 1^7,$$

bzw. gemäß unserem Diagramm den kinetischen Beziehungen

---

[4] Geschwindigkeitskoeffizienten sind voraussetzungsgemäß konzentrationsunabhängig.

[5] Die K's sind die bezüglichen thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten.

[6] Man beachte, daß der stationäre Endzustand doch wohl nur unter Verwendung von Geschwindigkeitskoeffizienten ableitbar ist, so daß — unbeschadet des thermodynamischen Charakters der Gleichgewichtskonstanten — in der Bezugnahme auf deren kinetischen Inhalt kaum Befremdliches erblickt werden kann.

[7] Siehe hierzu die bedeutsamen Ausführungen von *L. Onsager*, Physic. Rev. (2) **37**, 405 (1931); **38**, 2265 (1931); *H. B. G. Casimir*, Rev. mod. Physics **17**, 343 (1945).

$$\left.\begin{array}{l} k_1 l_1 k_0 = \varkappa_1 \lambda_1 \varkappa_0 \\ k_2 l_2 k_0 = \varkappa_2 \lambda_2 \varkappa_0 \\ \text{— — — — — —} \\ k_p l_p k_0 = \varkappa_p \lambda_p \varkappa_0 \\ \text{— — — — — —,} \\ k_q l_q k_0 = \varkappa_q \lambda_q \varkappa_0^{\cdot} \end{array}\right\} \text{(II)}$$

$$\frac{\varkappa_0}{k_0} = \frac{k_1 l_1}{\varkappa_1 \lambda_1} = \frac{k_2 l_2}{\varkappa_2 \lambda_2} = \cdots \frac{k_p l_p}{\varkappa_p \lambda_p} = \cdots \frac{k_q l_q}{\varkappa_q \lambda_q}$$

nicht ausgewichen werden kann[8]. In — *notwendigem* — Zusammenbestehen von (I) und (II) wird der sich auf Grund der obigen Gleichsetzungen einstellende stationäre Endzustand zwischen A, B und allen Z, den wir bisher mit dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand nicht identifiziert hatten, mit letzterem identisch: *es gibt kein thermodynamisches Paradoxon*[9]. Das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität ist gewahrt.

Mit dem notwendigen Zutreffen der Beziehungen (II) entfallen auch die für das Auftreten von periodischen Reaktionen maßgebenden Bedingungen[2]; in homogenen Systemen sind periodische Reaktionen nicht möglich.

Die Identität der beiden hier in Rede stehenden Endzustände — Stationarität, thermodynamisches Gleichgewicht — läßt sich besonders einfach für den nachfolgend kurz skizzierten Fall einer einzigen Parallelschaltung nachweisen, aber die bloße Erwägung macht dies klar, daß es nur *einen* Zustand sich allseits kompensierender Ab- und Zuflüsse geben kann und der thermodynamisch bedingte Zustand dieser Voraussetzung naturgemäß entspricht.

Für den genannten einfachsten Fall, $q = 1$, gilt, wenn wir — in allgemeinerer Fassung — nunmehr den Komponenten B und Z_1 die Anfangskonzentrationen b und z_1 zuschreiben:

---

[8] Dem Hinweis auf dieses gelegentliche, wenn auch wohl vorbedachte und angemerkte Ausweichen gilt die vorliegende Notiz; so eigenartig und interessant auch die Folgerungen aus solcher Stellungnahme sein mögen, die realen Vorgänge werden, wie wir glauben, offenbar hierdurch nicht wiedergegeben.

[9] Ein solches oder, wie wir lieber sagen wollen, eine von der thermodynamischen Gleichgewichtslage verschiedene stationäre Endlage läge etwa vor, wenn es Mittel gäbe, den Zahlenwert von Geschwindigkeitskoeffizienten, ohne irgendwelchen Eingriff in den Reaktionsverlauf selbst, beliebig zu verändern; solche Mittel kann es aber aus thermodynamischen Gründen nicht geben.

$$\xi = x_0 + x_1$$

$$(\varkappa_0 + k_1)(a - \xi) = k_0(b + \xi - \eta_1) + \varkappa_1(z_1 + \eta_1)$$

$$(l_1 + \varkappa_1)(z_1 + \eta_1) = \lambda_1(b + \xi - \eta_1) + k_1(a - \xi).$$

Man erhält, wie schon *R. Wegscheider*[3] — in rechnerischer Ausführung auf anderem Wege — zeigte,

$$(\mathrm{A})_{t=\infty} = (a + b + z_1)\frac{k_0(l_1 + \varkappa_1) + \varkappa_1\lambda_1}{N}$$

$$(\mathrm{B})_{t=\infty} = (a + b + z_1)\frac{l_1(k_1 + \varkappa_0) + \varkappa_0\varkappa_1}{N}$$

$$(\mathrm{Z}_1)_{t=\infty} = (a + b + z_1)\frac{k_1(k_0 + \lambda_1) + \varkappa_0\lambda_1}{N}$$

$$N = k_0(l_1 + \varkappa_1) + k_1(k_0 + l_- + \lambda_1) + \varkappa_0(l_1 + \varkappa_1 + \lambda_1) + \varkappa_1\lambda_1;$$

$$\left(\frac{(\mathrm{B})}{(\mathrm{A})}\right)_{t=\infty} = \frac{l_1(k_1 + \varkappa_0) + \varkappa_0\varkappa_1}{k_0(l_1 + \varkappa_1) + \varkappa_1\lambda_1}$$

und unter Einsetzung der notwendig geltenden Beziehung

$$k_0 k_1 l_1 = \varkappa_0 \varkappa_1 \lambda_1$$

$$\left(\frac{(\mathrm{B})}{(\mathrm{A})}\right)_{\mathrm{st.}} = \left(\frac{(\mathrm{B})}{(\mathrm{A})}\right)_{\mathrm{Gl.}} = \frac{\varkappa_0}{k_0};$$

die stationäre Endlage wird identisch mit der thermodynamischen Gleichgewichtslage.

Zusammenfassung.

Es wird für den Fall von zum gleichen Endprodukt führenden Parallelwegen der schließliche Endzustand erörtert; dieser ist notwendig der thermodynamische Gleichgewichtszustand zwischen sämtlichen Reaktionskomponenten; ein thermodynamisches Paradoxon existiert nicht.

Über die Permanganatkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds. II[1].

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 21. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Vor einiger Zeit habe ich in einer Mitteilung[2] zur Kinetik von Permanganat einen allgemeinen Mechanismus angegeben, nach welchem innerhalb eines weiten Bereiches Oxydationen mittels Permanganats, unabhängig von dessen Partner, vor sich gehen dürften. Im Zuge des Beispiels $KMnO_4 + H_2O_2$ wies ich darauf hin, daß zu erwarten sei, daß die oft bemerkte[3], aber bisher niemals isoliert bzw. systematisch untersuchte Permanganatkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch den gleichen Mechanismus ihre Aufklärung finden wird. In Verfolg dieser Bestrebungen habe ich kurz darauf die Theorie dieser Katalyse entwickelt[4] und diese mit inzwischen von *F. Fouinat*[5] mitgeteilten Versuchen[6] in mindest qualitativem Einklange gefunden. Nun ist von *F. Fouinat* und *M. Magat*[7] eine ausführliche Arbeit erschienen, die jedoch auf meine vorausgegangenen Publikationen nicht Bezug nimmt, obwohl sich vielerlei Berührungspunkte hätten ergeben können. Dies gibt mir Veranlassung, auf den gleichen Gegenstand in etwas durchsichtigerer Form zurückzukommen[8] und bei dieser Gelegenheit ein die Stationaritätsbedingung betreffendes Versehen richtigzustellen, das indessen die in meiner Publikation[4] gezogenen Schlüsse in keiner Weise berührt.

---

[1] Meine Publikation gleichen Titels, Mh. Chem. **81**, 681 (1950), sei als I bezeichnet.

[2] Mh. Chem. **80**, 455 (1949).

[3] Siehe Noten 15 und 16 der in Anm. 1 zitierten Publikation.

[4] Siehe Anm. 1.

[5] C. R. Acad. Sci. Paris **227**, 1593 (1949).

[6] Siehe auch *F. Fouinat*, C. R. Acad. Sci. Paris **226**, 1619 (1948).

[7] *F. Fouinat* und *M. Magat*, J. Chim. physique **47**, 514 (1950).

[8] Die Bezeichnungen sind die gleichen wie in I.

Der gesamte Reaktionenverlauf[9] scheint sich in die folgenden drei Brutto-Einzelreaktionen zerlegen zu lassen:

(1) $$2\,MnO_4^- + H_2O_2 \rightarrow 2\,MnO_4^{2-} + 2\,H^+ + O_2 \quad ; \quad v_1$$

(a) $$MnO_4^{2-} + 2\,H_2O_2 + 4\,H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O + 2\,O_2 \quad ; \quad v_a$$

(b) $$2\,MnO_4^{2-} + H_2O_2 + 2\,H^+ \rightarrow 2\,MnO_4^- + 2\,H_2O, \quad ; \quad v_b$$

von denen (a) und (b) dem Umsatz (1) nachfolgen und sich gegenseitig konkurrenzieren.

Die Geschwindigkeit dieser drei Brutto-Reaktionen ist je die ihrer ersten Stufe:

ad (1) k_1; $MnO_4^- + HO_2^- \rightarrow MnO_4^{2-} + HO_2$

$$v_1 = k_1 K_2 \frac{[MnO_4^-][H_2O_2]}{[H^+]}$$ [10]

ad (a) $\varkappa_a$; $MnO_2^{2+} + HO_2^- \rightarrow MnO_2^+ (\rightarrow MnO_2\,(Mn^{4+}) \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+})$

$$v_a = \frac{\varkappa_a K_1 K_2 [MnO_4^{2-}][H_2O_2][H^+]^4}{[H^+]}$$ [11]

ad (b) $\varkappa_b$; $MnO_4^{2-} + H_2O_2 \rightarrow MnO_4^- + OH^- + OH$

$$v_b = \varkappa_b\,[MnO_4^{2-}]\,[H_2O_2].$$

Die stationäre Konzentration von Manganation ergibt sich aus der Gleichsetzung

$$v_1 = \frac{v_a}{2} + v_b$$ [12].

Die Aufteilung in die beiden der Stufe (1) folgenden Parallelwege (b) und (a) erfolgt im Verhältnis

$$\varrho = \frac{2\,v_b}{v_a} = \frac{2\,\varkappa_b}{\varkappa_a K_1 K_2 [H^+]^3}$$ [13];

ϱ gibt somit auch das Verhältnis wieder, in welchem sich die Reaktionen (II) und (I) in der angeschriebenen Form[9] aufteilen.

Nach Erreichung der Stationarität in bezug auf $[MnO_4^{2-}]$ ist die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung:

---

[9] Dieser teilt sich in die beiden Brutto-Umsetzungen:

$$2\,MnO_4^- + 5\,H_2O_2 + 6\,H^+ \rightarrow 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O + 5\,O_2 \qquad (I)$$

$$2\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2. \qquad (II)$$

[10] K_2 ist die Dissoziationskonstante von H_2O_2.

[11] K_1 ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$MnO_4^{2-} + 4\,H^+ \rightleftarrows MnO_2^{2+} + 2\,H_2O.$$

[12] In I wurde versehentlich v_a statt $\frac{v_a}{2}$ geschrieben.

[13] Siehe, auch für die nachfolgenden Darlegungen, die in I, Anm. 5, enthaltene Voraussetzung.

$$\frac{d(O_2)}{dt} = v_1 + 2\,v_a = v_1\left(1 + 2\,\frac{v_a}{v_1}\right) = v_1\left(1 + 2\,\frac{v_a}{\frac{v_a}{2} + v_b}\right) =$$

$$= v_1\left(1 + \frac{4}{\varrho + 1}\right) = v_1\,\frac{\varrho + 5}{\varrho + 1} =$$

$$= \frac{[MnO_4^-]\,[H_2O_2]}{[H^+]} \cdot k_1 K_2\,\frac{p + 5\,q\,[H^+]^3}{p + q\,[H^+]^3}$$

$$p = 2\,\varkappa_b; \qquad q = \varkappa_a K_1 K_2.$$

Für die Geschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyd-Verbrauches ergibt sich:

$$-\frac{d(H_2O_2)}{dt} = v_1 + 2\,v_a + v_b = v_1\left(1 + 2\,\frac{v_a}{v_1} + \frac{v_b}{v_1}\right)$$

$$= v_1\left(1 + 2\,\frac{v_a}{\frac{v_a}{2} + v_b} + \frac{v_b}{\frac{v_a}{2} + v_b}\right) = v_1\left(1 + \frac{4}{\varrho + 1} + \frac{\varrho}{\varrho + 1}\right) =$$

$$= v_1\,\frac{2\,\varrho + 5}{\varrho + 1} =$$

$$= \frac{[MnO_4^-]\,[H_2O_2]}{[H^+]} \cdot k_1 K_2\,\frac{2\,p + 5\,q\,[H^+]^3}{p + q\,[H^+]^3}.$$

Mit $\varrho \to \infty$ liegt praktisch reine Katalyse [Reaktion (II)] vor, mit $\varrho \to 0$ praktisch reine Reduktion zu Mn^{2+} [Reaktion (I)].

Die beiden Reaktionen (I) und (II) setzen sich aus den einzelnen Brutto-Teilreaktionen nach dem Schema zusammen:

$$(I) = 1 \cdot (1) + 2 \cdot (a); \qquad (II) = 1 \cdot (1) + 1 \cdot (b).$$

Was die Arbeit von *Fouinat* und *Magat*[7] betrifft, so ist sie leider im Hinblick auf vorliegenden Zweck wenig günstig angelegt; der weitaus größte Teil der Versuche wurde in alkalischer Lösung vorgenommen; die wenigen — drei — Versuche in schwefelsaurer Lösung, bloß graphisch wiedergegeben [$(H_2O_2) = 0{,}059$, $(KMnO_4) = 1{,}15 \cdot 10^{-4}$ Mol/l], sind wohl einer Durchrechnung nicht fähig, zeigen aber in Einklang mit vorstehenden Betrachtungen, wie sehr die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung (Katalyse) mit abnehmender Säurekonzentration [$(H^+) \cdot 10^4 = 4{,}00$, 2,68, 0,372] zunimmt.

Zusammenfassung.

Es wird, in etwas anderer Weise als dies in I geschehen ist, die Theorie der Permanganatkatalyse von Wasserstoffsuperoxyd entwickelt. Auch mit neueren Versuchen von *Fouinat* (und *Magat*), die allerdings nur eine qualitative Einsicht ermöglichen, steht die Theorie in Einklang.

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate.

LXI. Mitteilung: Über den oxydativen Abbau des 2,3,8,9-Dibenzperylens.

Von

A. Zinke, K. Holzer und **E. Ziegler.**

Mikroanalysen: **E. Wiesenberger.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 4. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1951.)

Vor einiger Zeit erbrachten wir den Nachweis[1], daß der aus Phenanthren bzw. 9-Bromphenanthren mit Aluminiumchlorid erhältliche Kohlenwasserstoff entgegen der Auffassung *E. Clars*[2] ein 2,3,8,9-Dibenzperylen (I) ist. *Clar* schrieb ihm die Struktur eines 2,3,10,11-Dibenzperylens (XI) zu. Diese von *A. Zinke*[1] und *E. Ziegler* über das 9,9′-Diphenanthryl synthetisierte Verbindung ist jedoch mit dem *Clar*schen Kohlenwasserstoff nicht identisch. Obwohl *Clar*[3] zunächst Einwände gegen die von *Zinke*[1] und *Ziegler* vorgeschlagene Formel I seines Kohlenwasserstoffes erhob, scheint er sich neuerdings dieser Auffassung angeschlossen zu haben[4]. Für die Richtigkeit unserer Formel I können wir nun auch das Ergebnis des oxydativen Abbaues ins Treffen führen, bei dem Pentacenabkömmlinge als Abbauprodukte gefaßt werden konnten. Verbindungen dieses Ringsystems können nur aus einem Kohlenwasserstoff der Formel I, aber nicht aus einem der Formel XI entstehen. Die Resultate der Abbauversuche sind demnach eine weitere Stütze für die Strukturformel I.

Schon *Clar*[2] zeigte, daß bei der Oxydation seines Kohlenwasserstoffes mit Chromsäure in Eisessig neben einem Chinon eine Abbausäure ent-

---

[1] *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 115 (1941); **75**, 148 (1942, mit *H. Gottschall*); Mh. Chem. **80**, 201 (1949).

[2] *E. Clar*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 846 (1932).

[3] *E. Clar*, Aromatische Kohlenwasserstoffe, S. 238. Berlin: Springer-Verlag. 1941.

[4] *E. Clar*, Ber. dtsch. chem. Ges. **82**, 53 (1949).

steht, der er die Formel $C_{26}H_{12}O_5$ zuschrieb. Da er das Chinon als ein Furanoderivat XII auffaßte, hielt er die Säure für eine Chinonmonocarbonsäure XIII. Dem Chinon kommt jedoch die Formel II zu[1, 5], weshalb *Zinke, Ziegler* und *Gottschall* annahmen, sie sei eine Dicarbonsäure $C_{27}H_{14}O_5$ (XIV) des Benzpentacens.

Das Chinon und die Säure sind jedoch, wie wir bei der Fortführung unserer Versuche feststellen konnten, nicht die einzigen Produkte, die beim Abbau mit Chromsäure in Eisessig gebildet werden. Es gelang uns, drei weitere Spaltprodukte zu fassen und durch sie einen tieferen Einblick in den Ablauf des oxydativen Abbaues zu bekommen.

Die schon von *Clar* beschriebene Säure erwies sich tatsächlich als ein Derivat des Pentacens, denn sie liefert bei der Zinkstaubdestillation einen Kohlenwasserstoff, dessen Analysen und Mol.-Gew.-Bestimmungen einem Naphthobenzanthren VIII entsprechen. Der Säure kommt demnach zwar die von *Clar* aufgestellte Summenformel zu, ihrer Struktur nach ist sie aber wohl eine Benzpentacen-chinon-monocarbonsäure III. Der weitere Oxydationsverlauf scheint nun so zu sein, daß die Säure zunächst zu einem von uns nicht gefaßten Chinon IV decarboxyliert wird. Dieses Zwischenprodukt wird dann zur Verbindung V, einem Oxychinon, oxydiert. Infolge der Schwerlöslichkeit seines Natriumsalzes ist es verhältnismäßig leicht isolierbar. Daß es noch das Ringsystem der Abbausäure III besitzt, beweist seine ebenfalls den Kohlenwasserstoff VIII liefernde Zinkstaubdestillation.

Bei der weiteren Oxydation wird nun der aufgepfropfte Benzolkern des Oxychinons V unter Bildung des Laktons VI, das als 5,14-Dioxypentacen-7,12-chinon-6-monocarbonsäurelakton zu bezeichnen ist, aufgespalten. Bei seiner Zinkstaubdestillation entsteht ein Kohlenwasserstoff, der in seinen Eigenschaften identisch ist mit dem von *E. Philippi*[6] näher beschriebenen, aus den beiden Hydropentacenen IX und X bestehenden Kohlenwasserstoffgemisch. Dieses bildet sich nach *W. H. Mills* und *M. Mills*[7] bei der Reduktion des Pentacendichinons mit Jodwasserstoff. Als weitgehend abgebautes Produkt konnten wir in geringen Mengen auch Phthalsäureanhydrid VII isolieren; seine Anwesenheit unter den Oxydationsprodukten ist wohl durch eine Aufspaltung des Pentacengerüstes bedingt.

Mit der von uns für den *Clar*schen Kohlenwasserstoff vorgeschlagenen Strukturformel I sind die Resultate des oxydativen Abbaues gut in Einklang zu bringen. Die erste Reaktionsstufe ist jedenfalls das Chinon,

---

[5] *E. Schauenstein* und *E. Bürgermeister*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 205 (1943).

[6] Mh. Chem. **35**, 375 (1914). — *E. Clar*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2967 (1930).

[7] J. chem. Soc. London **101**, 2194 (1912).

denn auch bei dessen Oxydation mit Chromsäure in Eisessig bilden sich die übrigen, von uns gefaßten Verbindungen III, V und VI. Fraglich bleibt allerdings die Stellung seiner Carbonyle. Wir formulierten es seinerzeit als Dibenzperylen-4,10-chinon II[1, 5]; auch das nachstehend angeführte Reaktionsschema geht von dieser Strukturauffassung aus. Den Ergebnissen der Abbauversuche nach könnte es auch ein Dibenzperylen-1,7-chinon XV sein. Diese Möglichkeit, die auch mit einer Ableitung des Kohlenwasserstoffes vom Pentacen gut in Einklang stünde, muß auch erwogen werden, da ja der Kohlenwasserstoff I aus zwei Phenanthrenresten aufgebaut ist; die Oxydation könnte demnach gerade an den 1,7-Stellen angreifen. Dem Ergebnis der spektrographischen Untersuchung[5] nach ist es jedoch ein Abkömmling des Perylen-4,10-chinons; dieser Befund veranlaßte uns, ihm die Strukturformel II zuzuordnen. Wir können auch keine neuen experimentellen Unterlagen anführen, die zu einer Änderung dieser Formulierung zwingen würden.

Das Oxychinon V ist offenbar die Vorstufe des Laktons VI. Diese Annahme findet eine Stütze in der Feststellung, daß seine Oxydation mit Chromsäure in Eisessig ausschließlich die Verbindung VI liefert.

Die Isolierung der einzelnen Abbauprodukte ist zwar mühsam, aber relativ einfach. Leider sind die Ausbeuten recht mäßig, was wohl dadurch bedingt ist, daß die einzelnen Reaktionen mit annähernd gleichen Geschwindigkeiten ablaufen.

Das Chinon bleibt als Rückstand bei der Filtration des heißen Oxydationsgemisches. Die übrigen Produkte finden sich in der Mutterlauge und können mit Wasser gefällt werden. Die Abtrennung der Säuren III und VI und die des Oxychinons V ist durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Natriumsalze in wäßriger Natronlauge bzw. in Wasser möglich. Da wir nur geringe Mengen des Ausgangskohlenwasserstoffes I einsetzen konnten, mußten wir einen Teil der Versuche nach den eleganten mikropräparativen Methoden *F. Emichs*[8] ausführen, die uns auch bei dieser Arbeit ausgezeichnete Dienste leisteten.

Experimenteller Teil.

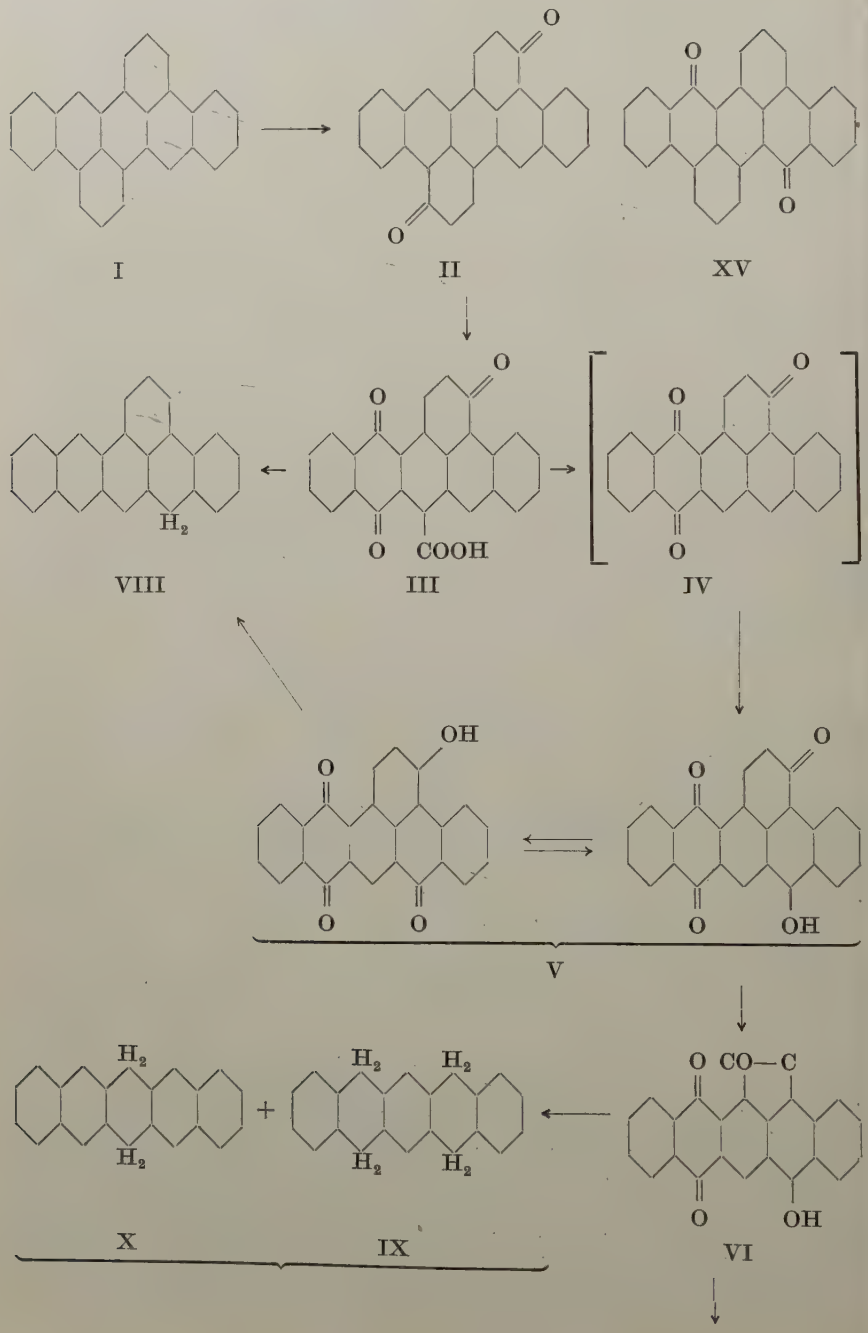
2,3,8,9-Dibenzperylen (I)

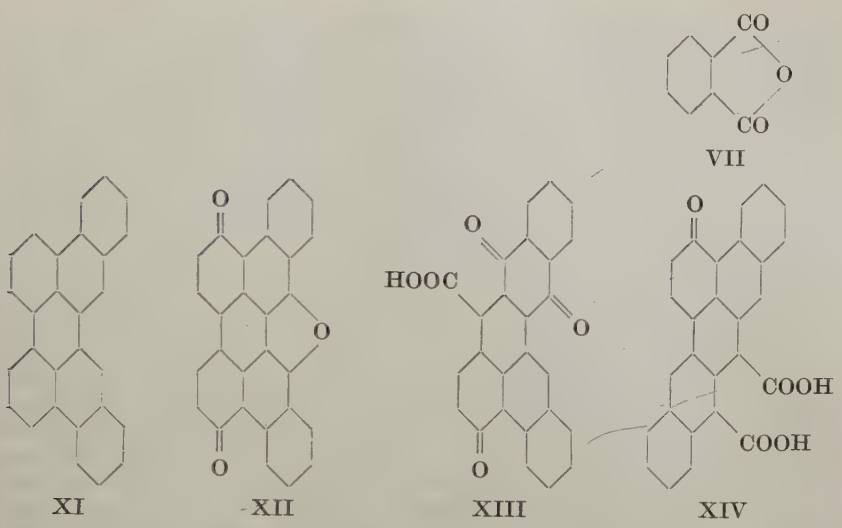
(5,6,12,13-Dibenzpentacen)

wurde nach *Clar*[2] aus Phenanthren auf folgende Art gewonnen: 14 g Phenanthren, 100 ccm getrocknetes Benzol und 4 ccm Brom werden mit 20 g gepulvertem wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Nach Aufhören der anfänglich starken HBr-Entwicklung wurde langsam zum Sieden erhitzt und 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt, das Benzol mit Wasserdampf abgeblasen, der gepulverte rotbraune

[8] *F. Emich*, Mikrochemisches Praktikum, S. 121. München: Verlag J. F. Bergmann. 1931.

Formelübersicht.





Rückstand (18 g) mit 60 ccm Benzol kalt extrahiert und das Nichtgelöste mit Benzol gewaschen. Zur Reinigung sublimiert man das Rohprodukt (1,6 g) im Vak. der Wasserstrahlpumpe bei 360° und kristallisiert aus siedendem Nitrobenzol um. Ausbeute zirka 5% des angewandten Phenanthrens. Goldgelbe Nadeln, Schmp. 347 bis 348° (unkorr.; nach *Clar* 343° unkorr.).

Oxydation des 2,3,8,9-Dibenzperylens mit Chromsäure in Eisessig[1, 2].

0,5 g fein gepulvertes Dibenzperylen werden mit wenig Eisessig zu einer Paste angerieben, dann in 30 ccm Eisessig suspendiert und in die zum Sieden erhitzte Suspension im Laufe 1 Std. eine Lösung von 1,3 g Chromsäure in 10 ccm Eisessig zutropfen gelassen. Nach weiterem 3stündigem Kochen filtriert man heiß und reinigt den Rückstand, der aus dem Chinon II besteht, durch Umküpen und Umkristallisieren aus Nitrobenzol. Braune glänzende Nadeln, Schmp. 377 bis 378° (unkorr.; unsere frühere Angabe 367°).

Zur Isolierung der übrigen von uns gefaßten Oxydationsprodukte verdünnt man die beim Chinon abfallende Eisessigmutterlauge mit Wasser, erhitzt zum Sieden und saugt ab. Der rotbraune Niederschlag (0,25 g) enthält die Verbindungen III, V, VI und VII. Er wird zunächst mit heißem Wasser gewaschen und noch feucht mit etwa der 50fachen Menge 2%iger NaOH behandelt. Die dunkle Lösung wird am Wasserbad erwärmt, heiß filtriert und der Rückstand mit heißer 2%iger NaOH so lange gewaschen, bis das Filtrat farblos durchläuft. Das Filtrat (A) enthält das Lakton VI, der Rückstand (B) die Abbausäure III und das Oxychinon V. Phthalsäure ist in beiden Teilen vorhanden.

Isolierung des 5,14-Dioxypentacen-7,12-chinon-6,5-carbonsäurelaktons (VI).

Zur Isolierung von VI wird das oben beschriebene dunkle Filtrat (A) mit verd. HCl angesäuert, der braune voluminöse Niederschlag nach dem Erwärmen auf dem Wasserbad filtriert, gewaschen und getrocknet. Ausbeute: bei Aufarbeitung eines Oxydationsproduktes von 20 g Kohlenwasserstoff I

zirka 0,5 g. Dieses Produkt wird fein gepulvert, mit wenig 10%iger wäßr. Na_2CO_3-Lösung verrieben, dann in etwa 60 bis 70 ccm 10%iger Na_2CO_3-Lösung suspendiert, auf dem Wasserbad erwärmt, mit der $1^1/_2$fachen Menge heißem Wasser verdünnt, nach dem Erkalten filtriert und mit kalter verd. Sodalösung bis zum farblosen Durchlaufen gewaschen. Dann wird das Vorlagegefäß gewechselt und nun mit kaltem Wasser so lange gewaschen, als die durchlaufende Flüssigkeit tief violettblau gefärbt ist. Aus dem Filtrat erhält man durch Ansäuern das Lakton VI als grünstichig braune Fällung, die im Vak. der Wasserstrahlpumpe im CO_2-Strom bei 360° sublimiert wird. Das aus dunklen Nadeln bestehende Sublimat wird aus siedendem Xylol umkristallisiert. Braune, in der Durchsicht gelbe, häufig zu astförmigen Gebilden verzweigte Nadeln. Schmp.: 396 bis 398°, ab 250° sublimieren. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure schon in der Kälte mit orangebrauner Farbe, in Xylol rötlich orangefarben ohne Fluoreszenz. In wäßr. Sodalösung sind sie zwar nicht löslich, bilden aber ein Natriumsalz, das in reinem Wasser mit tief violettblauer Farbe in Lösung geht. Offenbar ist an dieser Salzbildung nur das Hydroxyl beteiligt. In wäßr. Natronlauge erfolgt schon in der Kälte Auflösung mit stärker violettstichig blauer Farbe, offenbar unter Aufsprengung des Laktonringes. In Ammoniak löst sich die Substanz mit violettstichig roter Farbe und gibt auf Zusatz von Hydrosulfit eine grüne Küpe. In natronalkalischer Lösung entsteht auf Zusatz von Küpensalz eine blaugrüne Küpe, die bei längerem Kochen und einem Überschuß an Hydrosulfit in violett übergeht. Beim Schütteln mit Luft wird die Flüssigkeit über blaugrün blau, schließlich scheiden sich violette Flocken ab. Zur Analyse wurde ein sublimiertes und 2mal aus Xylol umkristallisiertes Präparat verwendet.

$C_{23}H_{10}O_5$ (366,31). Ber. C 75,41, H 2,75. Gef. C 75,41, H 3,05.

Zinkstaubdestillation des Laktons VI.

Etwa 3 mg der analysenreinen Verbindung VI wurden nach dem von *F. Emich*[8] beschriebenen Verfahren einer Zinkstaubdestillation unterworfen. Das Destillat wurde in der zugeschmolzenen Kapillare 2mal aus Benzol umkristallisiert und so in kurzen, spießigen, blaßgelben Nadeln und Nadelbüscheln erhalten. Die Lösung in Benzol fluoresziert blau. Die Kristalle lösen sich in konz. Schwefelsäure bei schwachem Erwärmen zunächst braungelb, bei weiterem Erhitzen wird die Lösung olivgrün. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen färben sich unter beginnendem Schmelzen die gelblichweißen Kristalle ab 240° rosa, bei 260° ergeben sie eine klare, rosa gefärbte Schmelze. Diesen Eigenschaften nach ist das Präparat identisch mit dem von *E. Philippi*[6] beschriebenen Kohlenwasserstoffgemisch.

5,6-Benzpentacen-1'-on-7,12-chinon-13-carbonsäure (III)[1].

Zur Gewinnung dieser Verbindung wird der oben bezeichnete Rückstand (B) in der Hülse mit siedendem Wasser extrahiert. Beim Erkalten der dunkelbraunroten Lösung fällt das Natriumsalz der Säure in feinen gelben Nädelchen aus. Die Reinigung erfolgt nach den schon früher mitgeteilten Angaben. Ziegelrote Blättchen mit dem Schmp. 297° (unkorr.).

$C_{26}H_{12}O_5$ (404,35). Ber. C 77,23, H 2,99. Gef. C 77,42, H 3,15.

Naphtho-2',3' : 2,3-benzanthren (VIII).

Eine Mischung von 0,2 g Säure III mit 10 g Zinkstaub wurde in der üblichen Art im Wasserstoffstrom einer Zinkstaubdestillation unterworfen. Das zunächst gelbbraune ölige Destillat erstarrt in kurzer Zeit und wurde durch Umkristallisieren aus Benzol-Alkohol (1 : 2) gereinigt. Blaßgelbe Nadeln, Schmp. 204 bis 205° (unkorr.). Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure rotbraun mit kirschroter Fluoreszenz, ist in Alkohol schwer, in Benzol hingegen leicht löslich und gibt ein in rotbraunen Nadeln kristallisierendes Pikrat. Die Lösungen in organischen Mitteln fluoreszieren blau.

$C_{25}H_{16}$ (316,38). Ber. C 94,90, H 5,10. Gef. C 95,07, H 5,22.

Gef. MG: 310,6 (Mittel aus 5 Bestimmungen nach *Rast* in Campher).

?-Oxy-5,6-benzpentacen-14-on-7,12-chinon (V).

Der beim vorhergehenden Versuch bei der Extraktion des Rückstandes (A) mit siedendem Wasser in der Hülse verbleibende Rest besteht vorwiegend aus dem Natronsalz des Oxychinons V und geringen Mengen des Ausgangskohlenwasserstoffes. Man zerlegt durch Kochen mit verd. HCl und sublimiert im Vak. der Wasserstrahlpumpe im CO_2-Strom bei 360°. Bei tieferen Temperaturen (etwa 150 bis 200°) setzen sich an den kalten Stellen des Sublimationsrohres glänzende weiße Nadeln ab, die durch Schmp. und Mischschmp. als Phthalsäureanhydrid erkannt werden konnten. Die bei 360° in dunklen Nadeln sublimierende Oxyverbindung V wird zunächst durch Umküpen vom Kohlenwasserstoff getrennt und das aus der filtrierten Küpe beim Ausblasen sich abscheidende Natriumsalz mit verd. HCl zerlegt. Zur Reinigung kristallisiert man mehrfach aus siedendem Xylol, dem man wenig Eisessig zusetzt, um. Je nach der Konzentration und der Geschwindigkeit des Abkühlens erhält man die Verbindung in zwei verschiedenen Kristallformen. Aus konz. Lösung scheidet sich das Oxychinon bei raschem Abkühlen in gelben Nadeln und Nadelbüscheln ab, deren unscharfer Schmp. bei 316 bis 320° liegt. Aus verd. Xylollösung erhält man bei langsamem Abkühlen prachtvolle rote, sechseckige Stäbchen, die bei 303° (unkorr.) schmelzen. Beide Formen lösen sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe und küpen violett; beim Schütteln der Küpe mit Luft scheidet sich ein schwarzblaues Natriumsalz aus, welches beim Ansäuern rote Flocken gibt. In Xylol, Pyridin und Nitrobenzol ist die Substanz gut löslich; die Lösungen haben orangerote Farbe und fluoreszieren nicht.

$C_{25}H_{12}O_4$ (376,34). Ber. C 79,78, H 3,21. Gef. C 79,90, H 3,25.

Bei der Zinkstaubdestillation liefert das Oxychinon einen Kohlenwasserstoff, der sich durch Schmp. und Mischschmp. mit jenem (VIII) bei der Zinkstaubdestillation der Abbausäure III erhaltenen identisch erwies.

Durch Oxydation des Oxychinons V nach Angaben von *R. Scholl*[9] konnte das Lakton VI erhalten werden. Man löst 50 mg der reinen Verbindung in wenigen Tropfen konz. Schwefelsäure, fällt durch Zufügen von 1,5 ccm Eisessig amorph aus und oxydiert durch Zusatz einer Lösung von 0,3 g Chromsäure in 3 ccm Eisessig und 50 Min. langes Erhitzen auf dem Wasserbad. Das Oxydationsprodukt wird durch Verdünnen mit Wasser abgeschieden und auf die früher angegebene Art gereinigt. An seinen Eigenschaften wurde es als Lakton VI erkannt.

[9] *R. Scholl* und *Chr. Seer*, Liebigs Ann. Chem. **394**, 158 (1912).

Über einige Kondensationsreaktionen des Glyoxals.

Von

A. Chwala und **W. Bartek.**

Aus dem Institut für chemische Technologie organischer Stoffe der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 2. Juni 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950).

Seitdem in USA Glyoxal durch Dampfphasenoxydation von Äthylenglykol industriell hergestellt wird, ist es eine verhältnismäßig wohlfeile Verbindung geworden. Bei der bisherigen Dürftigkeit der Glyoxalchemie schien es nicht uninteressant, das Verhalten des Glyoxals gegenüber einigen Typen von reaktionsfreudigen Partnern zu studieren.

So ist über die Kondensation des Glyoxals mit Phenol in der bisher zugänglichen Literatur nichts bekannt. Versucht man diese beiden Stoffe durch verd. Mineralsäuren (Salz-, Schwefelsäure), allenfalls unter Zusatz von Essigsäure bei verschiedenen Temperaturen miteinander umzusetzen, so erhält man nur harzartige Produkte. Das gleiche Ergebnis erzielt man auch mit konz. Schwefelsäure in 80%iger Essigsäure. Kühlt man während der Umsetzung auf — 2° C, so kann man dem gebildeten Harz durch Auskochen mit Wasser kleine Mengen einer kristallisierten Substanz entziehen, die sich als Tetra-(oxyphenyl)-äthan $(HOC_6H_4)_2CH—CH(C_6H_4OH)_2$ vom Schmp. 290° C (u. Zers.) erwies. Ihr Tetraacetylderivat schmilzt bei 284° unter Verfärbung.

Bei Anwendung milder Reaktionsbedingungen blieb ein Teil der Reaktionspartner Glyoxal bzw. Phenol unverändert.

Während bekanntlich Formaldehyd mit Phenol in Anwesenheit schwach basischer Mittel, wie Zinkoxyd, zu Phenolalkoholen kondensiert, wirkte Glyoxal dagegen auf Phenol in Anwesenheit von Zinkoxyd überhaupt nicht ein. Die Anwendung stärkerer basischer Kondensationsmittel, wie Natronlauge, verbietet sich wegen der Alkaliempfindlichkeit des Glyoxals.

Eingehender in der Literatur studiert sind die Umsetzungen von Glyoxal mit aromatischen und aliphatischen Aminen. Man erhält je

nach den Reaktionsbedingungen und der Art des Amins *Schiff*sche Basen[1], Derivate des Glykolamids[2] oder Indolderivate[3].

Eigene Versuche, bei denen Glyoxal in essigsaurer Lösung bei Zimmertemperatur mit Anilin oder metasubstituierten Derivaten desselben, wie m-Toluidin, m-Anisidin, m-Aminophenol, m-Phenylendiamin, m-Aminodimethylanilin, kondensiert wurden, ergaben nur Harze oder dunkelbraune unlösliche Stoffe. Das gleiche Resultat erhält man, wenn Glyoxal-Natriumbisulfit in neutraler Lösung bei Wasserbadtemperatur mit den genannten Aminen umgesetzt wurde.

Anders war es, wenn die zur Aminogruppe paraständige Stelle besetzt war. So ergab p-Anisidin mit Glyoxal in wäßrigem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur sofort in guter Ausbeute die *Schiff*sche Base $CH_3OC_6H_4N{=}CH{-}CH{=}NC_6H_4OCH_3$, die in gelben Nadeln vom Schmp. 159° kristallisierte.

Wird dagegen das Gemisch von p-Anisidin mit Glyoxal-Natriumbisulfit 22 Stdn. in verd. Alkohol erhitzt, erhält man p-Anisidinoessigsäure-p-anisidid als farblose Kristallmasse, die bei 130° schmilzt: $CH_3OC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4OCH_3$.

Der von *O. Hinsberg*[3] mit Naphthylaminen und Glyoxal-Natriumbisulfit durchgeführte Ringschluß zu Naphthindolsulfosäuren ließ sich in den untersuchten Fällen nicht durchführen; vielmehr entstanden auch bei metasubstituierten aromatischen Aminen, bei denen man wegen dieser Substitution einen erleichterten Ringschluß vermuten könnte, nur dunkle, harzige Körper.

Zum Schluß wurden noch einige Kondensationsversuche von Glyoxal mit Acetaldehyd in Anwesenheit von Piperidinacetat als Kondensationsmittel[4] oder von Salzsäure durchgeführt. In allen Fällen entstanden — sofern die Reaktion nicht überhaupt ausblieb — dunkle Harze, aus denen sich keine definierbaren Substanzen isolieren ließen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei den mehr abtastend zu wertenden Kondensationsversuchen des Glyoxals mit verschiedenen Reaktionspartnern in einigen Fällen zwar definierte Umsetzungsprodukte erhalten wurden; in der Mehrzahl der Fälle trat aber Harzbildung ein, bei milden Bedingungen fand keine oder nur geringfügige Kondensation statt. Es wurden fast ausschließlich saure Kondensationsmittel verwendet.

---

[1] *H. Peckmann* und *W. Schmitz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 294 (1898).

[2] *O. Hinsberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 2545 (1892); **27**, 3253 (1894). — *K. Maurer* und *Z. Woltersdorf*, Chem. Zbl. **1939 I**, 3536.

[3] *O. Hinsberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1368 (1908).

[4] *R. Kuhn*, Angew. Chem. **50**, 703 (1937).

Experimenteller Teil.

Glyoxal und Phenol.

20 g Glyoxalsulfat (1 Mol) und 40 g (4 Mol) Phenol wurden in 100 ccm 80%iger Essigsäure gelöst, das Gemisch in einer Kältemischung auf — 10° gekühlt und dann 60 ccm Schwefelsäure im Laufe von 20 Min. unter Rühren zutropfen gelassen. Die Temp. stieg während der Reaktion auf — 2°. Beim Eingießen des rotgefärbten Gemisches in Eiswasser ballte sich der entstehende Niederschlag beim Rühren zu einem zähen, blaßrosa gefärbten Harzklumpen zusammen. Das erhaltene Harz wurde von der wäßr. Lösung durch Abgießen derselben getrennt und mit Wasserdampf behandelt. In siedendem Wasser schmilzt das Harz und die rosa Farbe verschwindet. Nach 10 Min. Behandeln mit Wasserdampf oder auch nur Auskochen mit Wasser erstarrte das ursprüngliche zähe Harz beim Abkühlen zu einem farblosen, harten und spröden Produkt. Nach der Behandlung mit Wasserdampf wurde das Harz aus dem heißen Wasser entfernt, nochmals mit Wasser ausgekocht und im Vak. getrocknet. Die Ausbeute betrug 30 g. Die vereinigten wäßr. Lösungen wurden mit Aktivkohle aufgekocht, filtriert und gekühlt, wobei 0,5 g eines rein weißen Produktes auskristallisierten.

Das Harz, aus dem durch Auskochen mit Wasser kein kristallines Produkt mehr abgetrennt werden kann, ist leicht löslich in Alkohol, NaOH und Äther und unlöslich in Benzol. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht es in ein Acetylderivat über, das aus Alkohol umgelöst werden kann, da es in diesem in der Wärme leicht und in der Kälte schwer löslich ist. Die einzelnen Teilchen der Substanz erscheinen dann unter dem Mikroskop als kleine kugelige Körper. Sie schmilzt zwischen 140 und 145° zu einer klaren Flüssigkeit. Das Harz selbst erweicht um 100°, die Erweichungstemp. kann aber durch längeres Erhitzen erhöht werden.

Das aus Wasser umkristallisierbare Produkt erwies sich als *Tetra-(oxyphenyl)-äthan*. Es ist schwefelfrei, also keine durch Nebenreaktionen entstandene Sulfosäure, löst sich in Natronlauge, aber nicht in Sodalösung, ist also ein Phenolderivat und wird als solches aus der alkalischen Lösung durch Säuren wieder ausgefällt. Die Substanz schmilzt u. Zers. bei 290°, ist löslich in Äther, Alkohol und heißem Wasser und schwer löslich in Benzol und Chloroform. Beim Stehen an der Luft färbt sich das Produkt allmählich rosa. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Erwärmen der entstandenen Lösung mit Wasser wurde ein rein weißes Acetylderivat erhalten, welches sich an der Luft nicht mehr verfärbte. Die Verbindung ist in Chloroform leicht löslich und in Alkohol, Äther und NaOH unlöslich. Die Reinigung des Produktes erfolgte durch Auskochen mit Alkohol, 2maliges Auflösen in Chloroform und Fällen daraus mit Äther. Es schmilzt bei 284° unter Verfärbung. Beide Produkte lösen sich in Schwefelsäure mit roter Farbe.

Analyse des Acetylproduktes:

$C_{34}H_{30}O_8$. Ber. C 72,05, H 5,34, CH_3CO_2H 42,4.

Gef. C 71,96, H 5,39, CH_3CO_2H 42,6.

Zur Bestimmung der Essigsäure war die Substanz mit n/10 alkohol. KOH durch 45 Min. langes Kochen verseift und die unverbrauchte Lauge unter Berücksichtigung der Blindprobe mit n/10 HCl gegen Phenolphthalein zurücktitriert worden.

Glyoxal und p-Anisidin.

Das bei diesem Versuch verwendete p-Anisidin wurde durch Umkristallisieren eines techn. Produktes aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle hergestellt und schmolz bei 56,5°.

5 g (1 Mol) Glyoxalsulfat und 12,5 g Natriumacetat wurden in 125 ccm Wasser gelöst und zu der erkalteten Lösung 5,6 g p-Anisidin (3 Mol) in 40 ccm Alkohol gegeben. Es fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, der nach 12stünd. Stehen filtriert wurde. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde die Substanz in Form gelber Nadeln vom Schmp. 159° erhalten. Die Ausbeute betrug 5,2 g, das sind für die entsprechende *Schiff*sche Base berechnet 85% d. Th.

$C_{16}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 71,61, H 6,02, N 10,45. Gef. C 71,59, H 5,91, N 10,43.

Wird die Reaktion in sodaalkalischer Lösung ausgeführt, so erhält man vorerst ein farbloses Produkt, welches sich beim Lagern gelb färbt. Beim Versuch, die farblose Substanz aus Alkohol umzukristallisieren, färbt sich die Lösung ebenfalls gelb und beim Abkühlen fallen gelbe Nadeln aus, die mit der oben beschriebenen *Schiff*schen Base identisch sind (Schmp. 158,5°, Mischschmp. 158,5°).

Anders verläuft die Kondensation von Glyoxal mit p-Anisidin in wäßr. Alkohol bei längerem Erhitzen.

4,3 g p-Anisidin wurden mit 10 g Glyoxal-Natriumsulfit 22 Stdn. in 50 ccm Wasser und 30 ccm Alkohol auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen der Lösung kristallisierten 2,1 g p-Anisidinoessigsäure-p-anisidid aus. Das Produkt ist farblos, in Wasser unlöslich und in heißem Alkohol und Benzol löslich. Nach Umkristallisieren aus Alkohol und Benzol schmolz es konstant bei 130°.

$C_{16}H_{18}O_3N_2$. Ber. C 67,1, H 6,34, N 9,79. Gef. C 66,97, H 6,28, N 9,76.

Durch Kochen von 0,4 g des Produktes während 3 Stdn. mit n/1 alkohol. KOH, Verdampfen des Alkohols und Aufnehmen des Rückstandes in stark verd. HCl wurden ungefähr 0,15 g ungelöste p-Anisidinoessigsäure erhalten. Diese wird von *H. Vater*[5] als Produkt, das sich bei 200° ohne zu schmelzen zersetzt und in kaltem Wasser und Äther schwer löslich ist, beschrieben.

[5] J. prakt. Chem. (2) **29**, 294 (1884).

Thioformamid in der quantitativen Analyse.

B. Die Bestimmung des Platins.

Von

E. Gagliardi und **R. Pietsch.**

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 7. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1951.)

Als zweites Glied in der Reihe der Platinmetalle wurde Platin mit Thioformamid hinsichtlich seiner Fällbarkeit und analytischen Verwendung untersucht. Platin wird, wie angegeben, zwar meist als Platinsalmiak abgeschieden und in der Reihe der organischen Fällungsmittel steht mit Thionalid ein ausgezeichnetes Reagens zur Verfügung, doch hat sich die Methode der Abscheidung mit Schwefelwasserstoff bei Anwesenheit verschiedener Fremdionen vielfach nicht umgehen lassen. So fällt *Gilchrist*[1] Platin mit einem schnellen Strom von Schwefelwasserstoff in der Hitze aus einer Lösung, die 5 ml konz. Salzsäure je 100 ml Fällungsvolumen enthält. *Gaze*[2] nimmt die Fällung in Gegenwart von Mercurichlorid in der Lösung vor, um quantitative Fällung zu erreichen, da Platin oft hartnäckig in Lösung verbleibt. Auf die Schwierigkeiten einer quantitativen Fällung mittels Schwefelwasserstoffes weist schon *Claus*[3] hin und diese Beobachtung wird stets von neuem bestätigt. *Treadwell*[4] fällt hingegen aus mit Schwefelsäure angesäuerter, schwach salzsaurer Lösung durch H_2S in der Hitze. Auch *Brennecke*[5] weist darauf hin, daß die Fällung aus einer Chloridlösung durch H_2SO_4 günstig beeinflußt wird. Übereinstimmend wird jedoch angegeben, die Fällung müsse aus schwach saurer Lösung erfolgen.

---

[1] *R. Gilchrist* und *E. Wichers*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2570 (1935).

[2] *R. Gaze*, Chem. Zbl. **1913 I**, 464.

[3] *C. Claus*, Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Festschrift, Universität Kasan, S. 39. Dorpat. 1854.

[4] *W. D. Treadwell*, Tabellen zur quantitativen Analyse, S. 94. 1947.

[5] *Erna Brennecke*, Schwefelwasserstoff in der quantitativen Analyse, S. 112. 1939.

Experimenteller Teil.

Lösungen: a) Thioformamid wurde in 10%iger wäßr. Lösung verwendet. b) Die für die Versuche bereitete Platinchlorwasserstoffsäurelösung wurde durch Auflösen von feinverteiltem Platin in Königswasser und mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure hergestellt.

Die Titerstellung erfolgte nach zwei Methoden. Einerseits wurde aus verdünnt schwefelsaurer Lösung elektrolytisch der Platingehalt der Lösung festgestellt (nach Angabe von *Treadwell*). Anderseits wird eine bestimmte Menge der Lösung vorsichtig eingedampft und zu Metall verglüht.

Fällung aus salzsaurer Lösung.

Es ergab sich, daß bei der Zugabe von Thioformamid zur salzsauren Platinlösung wohl rasch eine braune Fällung eintrat, die aber stets unvollständig war; die über dem Niederschlag befindliche Lösung war immer hellgelb bis hellbraun getrübt. Versuche, diese Trübung durch Filtration zu beseitigen, schlugen fehl. Ebenso war es nicht möglich, durch Zugabe von Ammonchlorid oder durch längeres Kochen diese Trübung zu entfernen. Dabei war es vollkommen gleichgültig, ob man das Thioformamid erst bei beginnendem Sieden zugab oder die bereits mit Thioformamid versetzte Lösung zum Sieden erhitzte. Beseitigen ließ sich jedoch dieser Übelstand durch Zugabe einer geringen Menge Filterschleim und kurzes nachfolgendes Kochen. Auf diese Weise war ein schnelles Absitzen des dunkelbraunen Niederschlages aus der oft violett erscheinenden überstehenden Lösung zu erreichen.

Jedoch zeigte sich bei der quantitativen Überprüfung der Fällungen eine Merkwürdigkeit gegenüber der Fällung von Palladium mit Thioformamid[6]. Während bei Pd eine bestimmte Menge 10%iger wäßr. Reagenslösung für die Fällung einer bestimmten Menge Pd aus verschieden saurer Lösung genügte, konnte dies bei Pt nicht beobachtet werden, zumindest nicht aus salzsaurer Lösung. Hier steigt die für eine bestimmte Menge Pt nötige Menge an Thioformamidlösung mit der Säurekonzentration an. Bei Zugabe von 1 ml der 10%igen wäßrigen Reagenslösung zu 40,75 mg Pt, die in 100 ml Fällungsvolumen enthalten waren, ergaben sich bei zunehmender Säurekonzentration folgende Resultate (Tabelle):

Normalität HCl	Gefunden mg	Fehler %
0,12	40,75	0,0
0,48	38,46	— 5,6
0,95	35,40	— 13,3

Man sieht also, daß bei einer Säurenormalität von 0,12 bereits 1 ml Reagenslösung für die Fällung von 40,75 mg Pt ausreicht.

Die pro 40,75 mg Pt zugegebene Menge Thioformamidlösung wurde bei zunehmender Säurekonzentration schrittweise erhöht, wobei sich zeigte, daß bei einer Säurenormalität von 3,76 bereits 6 ml Reagenslösung nötig sind, um 40,75 mg Pt quantitativ zu fällen. Daraus ergeben sich die für salzsaure Lösung günstigsten Arbeitsbedingungen:

Die Platinlösung wird zum Sieden erhitzt, bei starkem Blasenwerfen wird die Flamme entfernt und man läßt dann für je 40 mg Pt 6 ml der 10%igen Reagenslösung zufließen, ferner einige Milliliter einer Filterschleimsuspension, und setzt dann die Flamme wieder unter die Lösung. Dabei beginnt sich der Niederschlag rasch abzuscheiden, und die Filterschleimteilchen reißen beim nachfolgenden 10 Min. dauernden Kochen noch die

[6] *E. Gagliardi* und *R. Pietsch*, Mh. Chem. 82, 432 (1951).

letzten in der Lösung befindlichen Teilchen sicher an sich. Man läßt kurz absitzen und filtriert auf ein Weißbandfilter. Darnach wird 3mal mit kalter verd. Salzsäure (1 : 99) gewaschen, langsam verascht, 20 Min. bei 950° geglüht und das Metall gewogen.

Eine niedrigere Glühtemperatur ist nicht zu empfehlen, da sonst eine zu große Menge Schwefel von Platin zurückgehalten wird. Darauf verweist auch *Gilchrist*[1], nach dessen Angaben 250 mg Pt durchschnittlich 0,5 mg Schwefel zurückhalten. Es erwies sich daher eine möglichst hohe Glühtemperatur günstig, weil dadurch die zurückgehaltene Menge Schwefel in erträglichen Grenzen gehalten werden konnte. Auch das langsame Veraschen, möglichst über kleiner Bunsenflamme, ist wichtig, da durch die Geschwindigkeit der Veraschung die zurückgehaltene Menge Schwefel beeinflußt wird. Beim langsamen Veraschen gelingt es, die zurückgehaltene Menge Schwefel auf ein Minimum zu reduzieren.

Die bei verschiedenen Säurekonzentrationen vorgenommenen Fällungen von je 40,75 mg Pt nach der oben beschriebenen Arbeitsanweisung ergaben folgende Werte (Tabelle):

Normalität HCl	Gefunden mg	Fehler %
0,12	40,3	— 1,1
0,48	41,15	+ 1,0
0,95	40,77	+ 0,1
1,88	40,95	+ 0,5
3,76	40,72	— 0,1
7,50	40,19	— 1,4

Es zeigt sich also, daß bei dieser Arbeitsweise eine höhere Säurekonzentration vorzuziehen ist. Das bei ganz hoher Säurekonzentration auftretende starke Absinken des gefundenen Wertes ist darauf zurückzuführen, daß die zugegebene Menge Thioformamidlösung bei dieser Säurekonzentration nicht mehr zur Fällung ausreicht. Jedoch erscheint eine derart hohe Säurekonzentration ohnedies nicht günstig, anderseits würde eine noch höhere Menge Thioformamidlösung bei gleicher damit gefällter Menge Pt zu hohen Schwefelmengen führen, die dann — wie bereits ausgeführt — nur schwer zu entfernen sind.

Die unter gleichen Bedingungen durchgeführten orientierenden Fällungen mit H_2S zeigten jedoch, daß nur bei ganz niederer Säurekonzentration eine quantitative Fällung möglich ist. Auch bei langem Einleiten von H_2S konnte bei einer Säurekonzentration von über 1 n keine quantitative Fällung erreicht werden. Stets erscheint das Filtrat zuerst klar und farblos, wird jedoch bei längerem Stehen gelb und trübe und schließlich fällt Platin als Sulfid nach. Insofern also ist die Fällung mit Thioformamid der Fällung mit H_2S in salzsaurer Lösung überlegen, da so immerhin eine Fällung bis zu einer Säurekonzentration von fast 4 n möglich ist, während bei der H_2S-Fällung lediglich ganz schwach saure Lösungen benutzt werden können.

Fällung aus schwefelsaurer Lösung.

Auf den bei *Brennecke* angegebenen Hinweis näher eingehend, die Fällung des Pt als Sulfid werde durch Schwefelsäure begünstigt, wurde versucht, das Pt aus schwefelsaurer Lösung mit Thioformamid zu fällen.

Es zeigte sich, daß die auftretenden Niederschläge bedeutend besser fielen und besser filtrierbar waren. Die Farbe der Niederschläge war gleich dunkelbraun wie bei der Fällung aus salzsaurem Medium. Auch war die überstehende Lösung vollkommen klar. Es erübrigte sich also die Verwendung von Filterschleim, was zweifellos einen Vorteil bedeutet. Die überstehende Lösung erscheint ebenso wie bei der Fällung aus salzsaurer Lösung violett

gefärbt, was vermutlich auf eine ganz geringe Menge von in der Lösung vorhandenem kolloidem Sulfid zurückzuführen ist. Auch erfolgt die Fällung wieder schneller als aus salzsaurer Lösung. Ferner ist eine geringere Reagensmenge für die Fällung der gleichen Menge Platin nötig als in salzsaurer Lösung; diese Menge bleibt auch — wie bei der Fällung des Pd — mit zunehmender Säurekonzentration gleich. Dies bedeutet einen wesentlichen Vorteil hinsichtlich der geringeren Menge Schwefel, die in der Lösung vorhanden ist, abgesehen von der besseren Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Arbeitsmethode in schwefelsaurer Lösung. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt; bei starkem Blasenwerfen wird der Brenner entfernt, worauf für je 40 mg Pt zu der Lösung 3 ml des 10%igen Fällungsreagens zugesetzt werden. Die Flüssigkeit trübt sich rasch und wird dunkelbraun. Es wird nun so lange gekocht, bis der grobflockige Niederschlag ausfällt, was nach längstens 5 Min. eintritt. Dann wird kurz absitzen gelassen und auf Weißband- oder Blaubandfilter filtriert, 3mal mit verd. kalter Salzsäure (1 : 99) gewaschen, langsam verascht, 20 Min. bei 950° geglüht und das Metall ausgewogen.

Eine bei verschiedener Säurekonzentration durchgeführte Versuchsreihe ergab folgende Werte (Tabelle):

Die bei dieser Versuchsreihe verwendeten Lösungen enthielten wie bei den vorangehenden Reihen stets 40,75 mg Pt in 100 ml Fällungsvolumen.

Normalität H_2SO_4	Gefunden mg	Fehler %
0,36	40,22	— 1,3
0,53	30,53	— 0,5
1,07	40,76	0,0
2,14	40,70	— 0,1
4,27	40,63	— 0,3
8,53	40,55	— 0,5

Es zeigt sich, daß die Werte bei dieser Fällungsmethode in schwefelsaurer Lösung wesentlich besser liegen. Wie aus der Tabelle ersichtlich, werden daher bei 1 bis 2 n-Säurekonzentration die besten Werte zu erhalten sein; doch kann auch, wenn nicht allzu große Genauigkeit gefordert wird, noch bis zu 5 n-Säurekonzentration gefällt werden, was Fehler bis zu 0,3% ergeben würde. Dies bedeutet gegenüber der Fällung aus salzsaurer Lösung einen wesentlichen Vorteil.

Fällung aus gemischt schwefelsalzsaurer Lösung.

Da sich aus den bisher gemachten Erfahrungen ergibt, daß Schwefelsäure für die Fällung des Pt als Sulfid vorteilhaft ist, war es naheliegend zu untersuchen, wie sich die Anwesenheit der Schwefelsäure in einer sonst salzsauren Lösung auf die Fällungsergebnisse auswirkt, da es zweifellos nicht immer möglich sein wird, die Fällung aus rein schwefelsaurer Lösung durchzuführen.

Es wurde zu diesem Zwecke eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der jeweils 2 ml Schwefelsäure der Dichte 1,670 und wechselnde Mengen von Salzsäure in einem Fällungsvolumen von 100 ml enthalten waren, in dem im übrigen wie bisher 40,75 mg Pt gelöst waren.

Diese Fällung zeigte dieselben Vorzüge wie die Fällung aus rein schwefelsaurer Lösung. Bei Zugabe der Reagenslösung zur siedenden Probelösung trübt sich diese sehr rasch dunkelbraun und nach ganz kurzem Kochen tritt bereits der grobflockige dunkelbraune Niederschlag auf, der sich rasch absetzt, wobei die überstehende Flüssigkeit klar ist. Auch hier ist ein Zusatz von Filterschleim nicht notwendig.

Fällungsvorschrift. Zur siedenden Lösung werden pro 40 mg Pt 3 ml 10%ige Thioformamidlösung zugegeben; dann wird kurz aufgekocht, bis

der Niederschlag grobflockig geworden ist. Nach kurzem Absetzenlassen filtriert man ihn auf Weißband- oder Blaubandfilter. Die wieder mit 40,75 mg ausgeführten Reihenversuche mit verschiedenen Konzentrationen an Gesamtsäure ergaben Folgendes (Tabelle):

Säurennormalität n	Gefunden mg	Fehler %
0,68	40,76	0,0
1,01	40,71	— 0,1
1,48	40,55	— 0,5
2,41	40,84	+ 0,2
4,29	40,77	+ 0,05
8,03	40,17	— 1,4

Es finden sich in dieser Reihe die Eigenschaften der Fällungsreihen in reiner Schwefelsäure und in reiner Salzsäure vereinigt. Zudem zeigt sich in diesem Falle, daß es hier auch bei ganz geringer Konzentration an Salzsäure möglich ist, eine quantitative Fällung durchzuführen, was in rein schwefelsaurer Lösung nicht zu beobachten war. Es scheinen sich in diesem Falle bei niederer Säurekonzentration die Störungen, die sich bei den Fällungen aus rein salzsaurer und rein schwefelsaurer Lösung ergeben, aufzuheben. Im ganzen betrachtet, ist die Fällung aus gemischt salz- und schwefelsaurer Lösung zumindest ebenso durchführbar, wie aus rein schwefelsaurer Lösung.

Um Vergleiche ziehen zu können, wurde unter vollkommen analogen Bedingungen mit H_2S gefällt. Die gleich wie bei der Fällung mit Thioformamid vorbereitete, gemischt schwefelsalzsaure Lösung wurde dauernd auf zirka 95° gehalten; während 45 Min. wurde ein rascher H_2S-Strom eingeleitet. Dann wurde der entstandene Niederschlag auf ein Blaubandfilter filtriert, 3mal mit Salzsäure (1 : 99) gewaschen, langsam verascht und bei 950° 20 Min. lang geglüht. Folgende Werte wurden erhalten (Tabelle):

Normalität an Gesamtsäure	Gefunden mg	Fehler %
0,77	40,75	0,0
1,01	40,83	+ 0,2
1,48	36,14	— 11,9
2,41	41,11	+ 0,9
4,29	40,49	— 0,6
8,03	41,69	+ 2,3

Es zeigt sich also, daß reproduzierbare Werte lediglich bei so niederer Säurekonzentration, wie sie sich bei 2 ml Schwefelsäure und bis zu 4 ml Salzsäure ergeben, zu erhalten sind. Auf diesen Umstand verweist schon *Wichers*[7] und er empfiehlt bei zu hoher Säurekonzentration ein Abstumpfen mit Natronlauge. Bie höheren Säurekonzentrationen als 1,0 n liegen die Werte vollkommen unterschiedlich und sind kaum reproduzierbar. Es ist also bei Säurekonzentrationen von über 1,0 n nicht möglich, Fällungsbedingungen mit H_2S anzugeben.

Nach den früher angegebenen Fällungsvorschriften wurde nunmehr eine Versuchsreihe durchgeführt, die verschiedene Mengen Pt in Lösungen enthielt, die schwefelsauer und gemischt schwefelsalzsauer waren. Als Säurenormalität wurde jeweils zirka 1,5 n gewählt; die Fällung mit Thioformamid erfolgte aus einer Lösung, die 2 ml konz. H_2SO_4 neben 10 ml konz. HCl in 100 ml Fällungsvolumen enthielt, und aus schwefelsaurer Lösung, in der 6 ml konz. H_2SO_4 im gleichen Fällungsvolumen enthalten waren. Folgende Resultate ergaben sich (Tabelle S. 661):

Da sich die beiden Methoden der Fällung weder in ihren praktischen Belangen noch in ihren gelieferten Werten wesentlich unterscheiden, sind beide Fällungsarten für die Bestimmung des Pt in gleicher Weise geeignet.

---

[7] *E. Wichers*, aus *Erna Brennecke*, Schwefelwasserstoff in der quantitativen Analyse, S. 200. 1939.

Angewendet mg	Schwefelsäure		Schwefel-Salzsäure	
	gefunden mg	Fehler %	gefunden mg	Fehler %
16,30	16,40	+ 0,6	16,31	+ 0,1
28,52	28,53	0,0	28,65	+ 0,4
57,05	57,05	0,0	56,87	— 0,3
69,27	69,15	— 0,2	69,15	— 0,2
81,50	81,76	+ 0,3	81,75	+ 0,3
97,80	97,82	0,0		

Zusammenfassung.

Es wird die Fällung und Bestimmung des Platins mit Thioformamidlösung beschrieben. Dabei ergaben sich in schwefelsaurem und gemischt schwefel-salzsaurem Medium günstigere Fällungsbedingungen als in rein salzsaurem. Der Vorteil des Fällungsmittels gegenüber H_2S liegt u. a. auch darin, daß bis zu einer Säurekonzentration von 4 bis 5 n gefällt werden kann. Beleganalysen bei verschiedenen Säurekonzentrationen und für verschiedene Mengen Platin liegen vor.

Über polarographische Untersuchungen von Cumarinen I.

Von

R. Patzak und L. Neugebauer.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Die ersten orientierenden Untersuchungen über das polarographische Verhalten von Cumarin wurden am hiesigen Institut von *J. Wratil*[1]

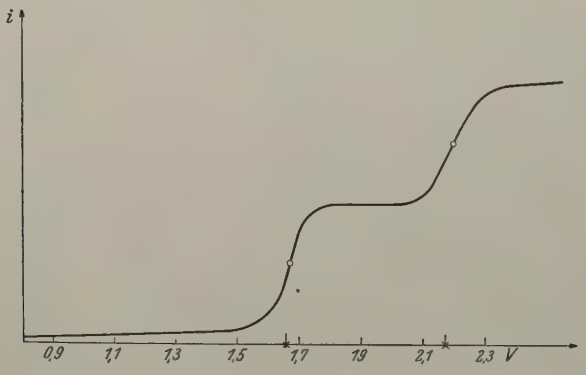


Abb. 1.

durchgeführt. Das von ihm in ungepufferter alkoholischer Tetraäthylammoniumbromidlösung bei einer Depolarisatorkonzentration von 10^{-3} molar erhaltene Polarogramm, aufgenommen mit einem *Heyrovsky-Shikata*-Polarographen (Modell 1939), zeigt Abb. 1. Es lassen sich mit Sicherheit zwei Stufen der Cumarinreduktion nachweisen, deren Halbstufenpotentiale mit — 1,66 V und — 2,16 V, bezogen auf die 1 n Kalomelelektrode, angegeben wurden.

---

[1] *J. Wratil*, Dissertation Univ. Wien (1948).

Um genauere Aussagen über die Art der vorliegenden Elektrodenreaktionen machen zu können, wurde von uns in Fortsetzung obiger Arbeit die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials und des Diffusionsstromes der ersten Cumarinstufe vom pH, der Temperatur und der Konzentration untersucht.

Die pH-Abhängigkeit des Halbstufenpotentials ist auf Grund seiner Lage nur von pH 5,00 aufwärts an genau bestimmbar, da sonst die Wasserstoffionen-Abscheidung stört. Tabelle 1 gibt die pH-Abhängigkeit des Halbstufenpotentials der ersten Cumarinstufe wieder. Daraus ergibt sich eine pH-Unabhängigkeit des Halbstufenpotentials der ersten Cumarinstufe. Ebenso sind die von uns verwendeten Puffergemische ohne Einfluß auf den Wert des Potentials.

Tabelle 1.

pH	$E_{1/2}$	Puffers.	pH	$E_{1/2}$	Puffers.
5,00	— 1,53	Zitrat	8,30	— 1,55	Borat
6,10	— $1,53_5$	Phosphat	9,25	— 1,54	Borat
6,30	— 1,54	Zitrat	10,00	— 1,54	Borat
7,40	— 1,54	Phosphat	10,80	— 1,54	Borat

Eine Konzentrations- bzw. Temperaturabhängigkeit des Halbstufenpotentials besteht außerhalb der Fehlergrenzen unserer Versuchsanordnung nicht.

Der Temperaturkoeffizient des Diffusionsstromes zwischen 20 und 30° wurde mit 1,5% bestimmt.

Für die Anzahl der Elektronen, die bei der Elektrodenreaktion, welche der ersten Stufe zugrunde liegt, aufgenommen werden, ergab sich durch Auswertung der Stromspannungskurve nach *Stackelberg*[2] bei allen oben angeführten pH-Werten ein Wert von annähernd 1,0.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionsstromes bei pH 6,30 und 18° ist, wie Abb. 2 zeigt, streng linear. Dadurch wird eine einfache polarographische Konzentrationsbestimmung von Cumarin ermöglicht, welche den bisherigen Verfahren (fraktionierte Extraktion mit kolorimetrischer Bestimmung nach Kupplung mit einem Diazoreagens[3], Wasserdampfdestillation und Titration mit Kaliumpermanganatlösung[4] und konduktometrische Titration[5]) vorzuziehen ist. Bei höheren Konzentrationen (größer als 0,002 mol.) tritt ein Maximum auf, welches jedoch

[2] *M. v. Stackelberg*, Z. Elektrochem. **45**, 466 (1939).

[3] *W. L. Roberts* und *K. P. Link*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 438 (1937).

[4] *I. J. Duncan* und *R. B. Dustman*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **6**, 210 (1933).

[5] *K. Hrynakowsky* und *F. Modrzejewski*, Chem. Zbl. **1936 I**, 589.

durch die üblichen Maximadämpfer (Gelatine, $CaCl_2$) unterdrückt werden kann.

Mit steigenden pH-Werten (pH 9,00 bis 11,00) stellten wir an frisch bereiteten Untersuchungslösungen zunächst eine geringfügige Abnahme des Diffusionsstromes fest (Tabelle 2). Diese, die Fehlergrenzen überschreitende Abnahme des Diffusionsstromes deutete auf eine durch die höheren Alkalitäten verursachte Änderung des Lösungszustandes des Cumarins hin, die nur in einer Aufspaltung des Laktonringes bestehen konnte.

Tabelle 2.

pH:	6,35	9,30	10,20	$T = 18°$, $c = 1 \cdot 10^{-3}$ molar
i_d	2,75 μA	2,50 μA	2,12 μA	

In diesem Stadium unserer Untersuchungen erschien eine Arbeit von *Harle* und *Lyons*[6], die sich im Rahmen der polarographischen Reduk-

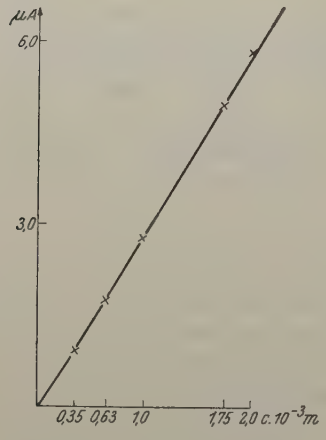


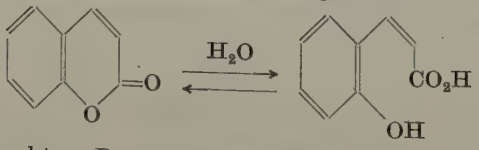
Abb. 2.

Tabelle 3.

pH	*Harle* und *Lyons*	Eigene Untersuchungen
6,50	1,60 μA	1,60 μA
9,50	0,96 μA	1,50 μA
10,20	0,30 μA	1,24 μA

Angegeben ist $i_d/c \cdot k°$.

tion von Heterozyklen ebenfalls mit dem polarographischen Verhalten von Cumarin befaßt. Mit Ausnahme der Werte des Diffusionsstromes in alkalischer Lösung (Tabelle 3) stimmen ihre Ergebnisse mit unseren Resultaten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die Unstimmigkeit der pH-Abhängigkeit des Diffusionsstromes zwischen den eigenen und den Ergebnissen der australischen Autoren wird verständlich, wenn das auch von ihnen angeführte Gleichgewicht berücksichtigt wird.



(1)

In dem untersuchten Potentialbereich stellt nur die Laktonform die

[6] *A. J. Harle* und *L. E. Lyons*, J. chem. Soc. London **1950**, 1575.

reduzierbare Verbindung dar, während das Anion der Cumarinsäure bei diesem Potential nicht reduziert wird. Da eine endliche Einstellzeit des Gleichgewichtes (1) und eine pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit anzunehmen ist, wurde die Zeitabhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung bei verschiedenen pH-Werten untersucht. Aus den Werten folgt, daß das Gleichgewicht (1) sich nach längstens 48 Stdn. eingestellt hat. Die Endwerte der Tabelle 4 ergeben, in einem Diagramm gegen den pH-Wert aufgetragen, eine Kurve (Abb. 3), die mit der von *Harle* und *Lyons* angegebenen sehr gut übereinstimmt.

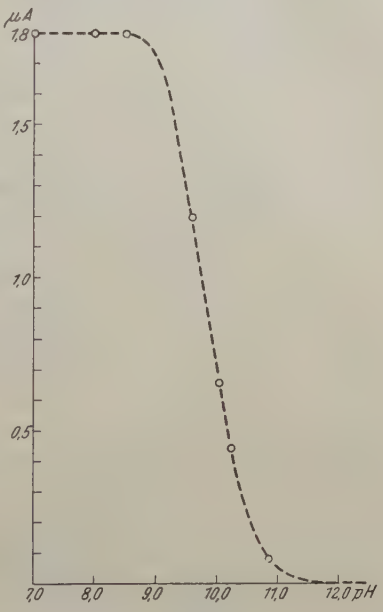


Abb. 3.

Versuche, die wir über die Stabilität alkalischer Cumarinlösungen anstellten, ergaben, wenn die Lösung im Dunkeln aufbewahrt wurde, die volle Reversibilität der Reaktion (1). Wird eine 8 Tage lang im Dunkeln aufbewahrte Cumarinlösung vom pH 12,5 auf pH 7,5 gebracht, dann ist keine polarographisch nachweisbare Änderung der ursprünglichen Cumarinkonzentration zu beobachten.

Wurden jedoch die alkalischen Cumarinlösungen dem Einfluß des Tageslichtes bzw. der Strahlung einer Hg-Dampflampe ($\lambda > 3400$ Å) ausgesetzt, so traten Veränderungen ein. Es konnte das Auftreten einer mit der Zeit intensiver werdenden grünen Fluoreszenz beobachtet werden. Außerdem ergab die nach Rücksäuerung angestellte polarographische Analyse in allen Fällen eine Abnahme der ursprünglichen Cumarin-

Tabelle 4.

pH	Zeit					
	0^h	2^h	5^h	24^h	48^h	72^h
6,3	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80
9,6	1,70	1,60	1,50	1,35	1,20	1,19
10,0	—	—	—	0,84	0,66	0,63
10,2	1,50	1,08	0,74	0,66	0,45	0,45
10,8	—	—	—	0,15	0,09	0,09

Diffusionsstrom in μA bei $c = 0{,}63 \cdot 10^{-3}$ molar, $T = 18°$.

konzentration. Die folgende Tabelle 5 zeigt den Einfluß der Bestrahlungszeit bei verschiedenen pH-Werten und verschiedenen Beleuchtungsverhältnissen auf die Abnahme der Cumarinkonzentration. Das Auftreten der grünen Fluoreszenz ließ die Entstehung von Cumarsäure als wahrscheinlich erscheinen.

Tabelle 5.

pH	Beleuchtung	Belichtungszeit	Konzentrationsverlust %
10,00	Starkes Tageslicht	24 Stdn.	20,0
12,50	Diffuses „	4 „	10,0
		12 „	20,0
		24 „	26,0
		45 „	40,0
12,50	Hg-Lampe	90 Min.	28.0

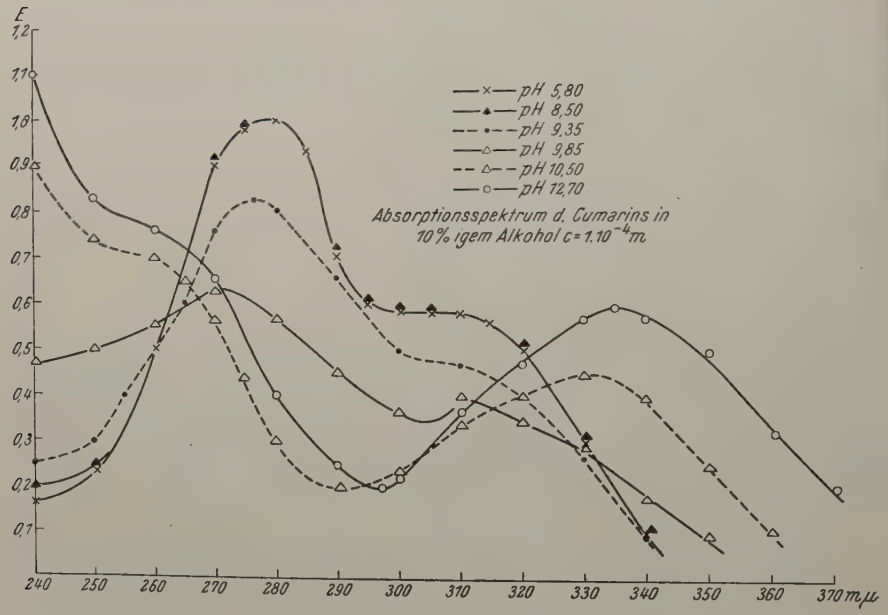


Abb. 4.

Wir versuchten die Änderung im Lösungszustande des Cumarins im alkalischen Bereich ohne und mit Belichtung durch Messung der UV-Absorption festzustellen. Die Änderungen, die das UV-Absorptionsspektrum des Cumarins in Lösungen verschiedener Wasserstoffionenaktivität (48 Stdn. im Dunkeln aufbewahrt) zeigt, sind aus Abb. 4 ersichtlich. Bis zu einem pH-Wert von ungefähr 8,5 beobachtet man die

Absorption des Cumarins. Dann nimmt seine Konzentration ab, wie aus dem Abbau des Maximums bei 2800 Å und der Ausbildung eines längerwelligen Maximums bei 3350 Å hervorgeht, das der Absorption des Cumarinsäureanions entsprechen dürfte. Die von uns erhaltenen Extinktionskurven stimmen mit jenen von *Harle* und *Lyons* gut überein.

Das Absorptionsspektrum der Cumarsäure bei verschiedenen pH-Werten ist aus Abb. 5 zu entnehmen. Es ergibt sich bei einem Vergleich

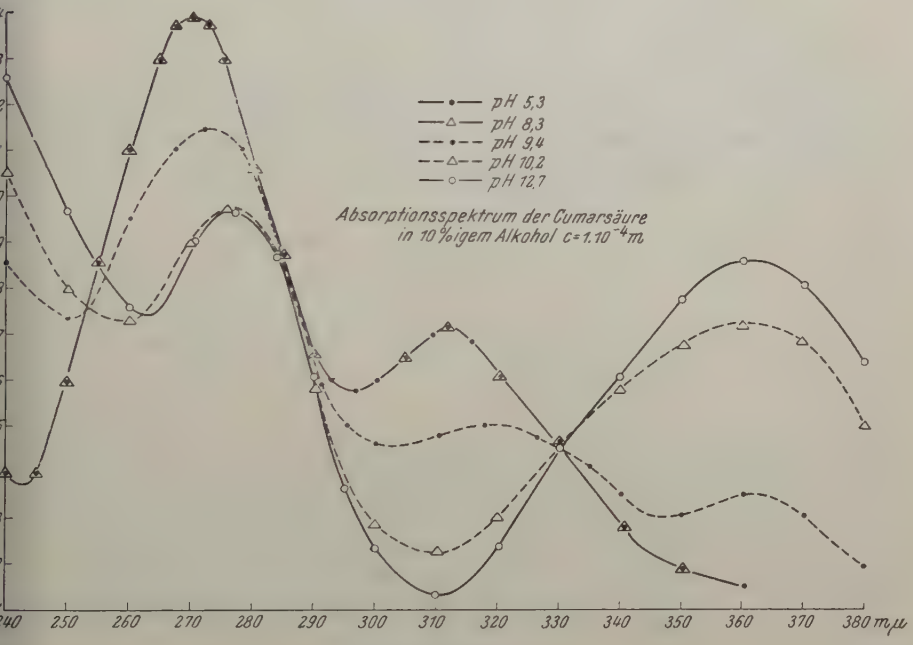


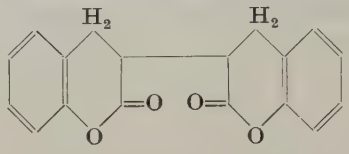
Abb. 5.

der Extinktionskurven des Cumarins und der Cumarsäure bei gleichem pH, z. B. 12,50, ein charakteristischer Unterschied. Die Cumarsäure zeigt bei 2750 Å und 3600 Å zwei Maxima. Das erstere fehlt im Spektrum des Cumarins völlig, das zweite erscheint zu kürzeren Wellenlängen verschoben.

Das Spektrum einer alkalisch gemachten und belichteten Cumarinlösung zeigt nach Rückansäuerung eine geänderte Extinktionskurve (berechnet auf gleiche Volumsverhältnisse), welche auf die Umwandlung eines Teiles der Cumarinmenge in Cumarsäure schließen läßt (Abb. 6).

Die Bildung von Cumarsäure in alkalischen belichteten Cumarinlösungen ließ sich auch präparativ beweisen. Ihre Menge entsprach in allen Fällen quantitativ dem polarographisch festgestellten Verlust an Cumarin.

Um die bei der Elektrodenreaktion entstehenden Endprodukte zu isolieren, wurde die präparative Reduktion von Cumarin bei konstantem Kathodenpotential (— 1,8 V) in einer ähnlichen Apparatur durchgeführt, wie sie von *Pasternak*[7] beschrieben wurde. Wir isolierten aus



I

dem Reduktionsprodukt zwei Substanzen vom Schmp. 283 bis 285° (Zers.) und 254 bis 256° (Zers.), die sich mit den beiden isomeren α- und β-Tetrahydrodicumarinen als identisch erwiesen, welche *Fries* und

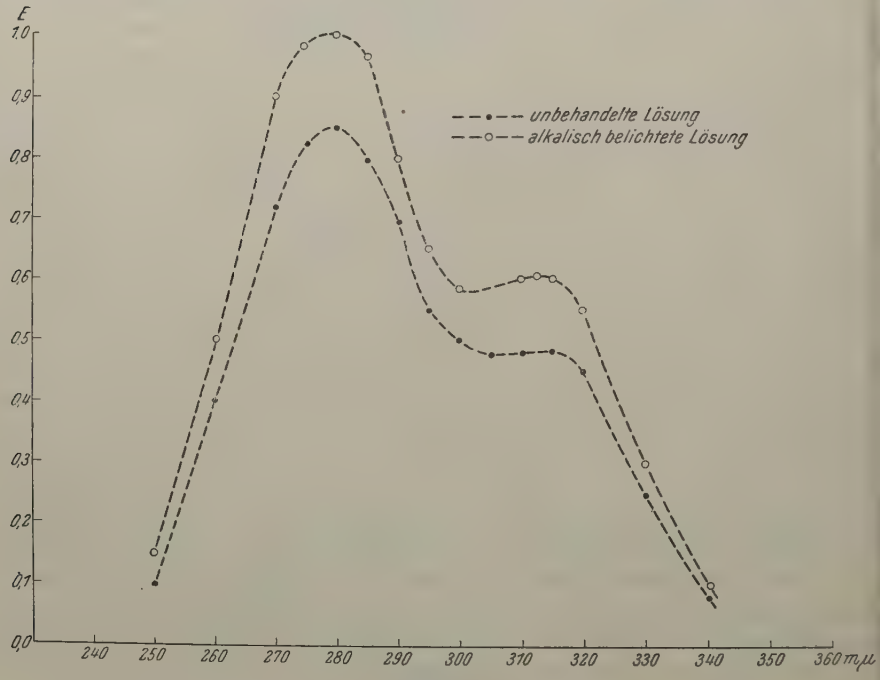


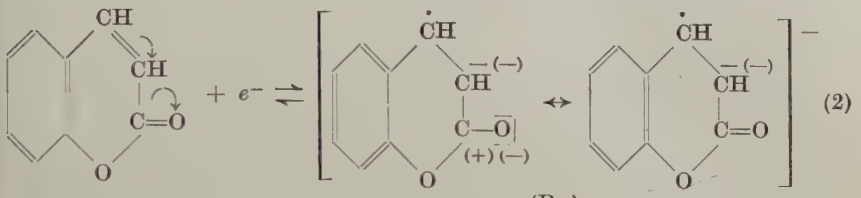
Abb. 6.

Fickewirth[8] durch alkalische Zinkstaubreduktion von Cumarin erhalten hatten. Die von diesen Autoren angegebene Formel I der beiden Isomeren ist unrichtig, da eine Verbindung dieser Konstitution, dargestellt von

[7] *R. Pasternak*, Helv. chim. Acta **31**, 753 (1948).
[8] *K. Fries* und *G. Fickewirth*, Liebigs Ann. Chem. **362**, 30 (1908).

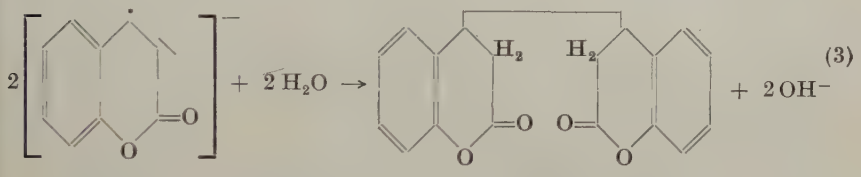
Wessely und *Plaichinger*[9] durch Kondensation von Salicylaldehyd und Bernsteinsäure und nachfolgender Hydrierung, einen Schmp. von 228° zeigt und mit keiner der beiden isomeren Tetrahydrodicumarine identisch ist. Über den Beweis der Struktur der von uns erhaltenen Verbindungen im Sinne der Formel II wird in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Faßt man die bisher gewonnenen Ergebnisse zusammen, so läßt sich folgendes Schema für die Elektrodenvorgänge in Betracht ziehen:



(2)

(R⁻)



(3)

(R⁻) (II)

Der erste Schritt wäre demnach die reversible Aufnahme eines Elektrons, wodurch das Radikal R^- gebildet wird, aus welchem durch irreversible Dimerisation und Reaktion mit Wassermolekülen die isomeren Tetrahydrodicumarine (II) gebildet werden. Ein näherer Einblick in die Elektrodenreaktionen ließe sich durch die Verwendung von oszillographischen Untersuchungsmethoden gewinnen.

Experimenteller Teil.

Polarographische Messungen.

Unsere Messungen wurden mit einem *Sargent*-Polarographen, Modell XXI, einem Tintenschreibergerät, durchgeführt. Die Kontrolle der Potentiale erfolgte mit einem Ultraionographen der Fa. *Lautenschläger*. Mit dem gleichen Gerät wurden auch die pH-Messungen durchgeführt, welche sich auf die meßfertigen Lösungen beziehen. Die Untersuchungszelle des Polarographen bestand aus einer ges. Kalomelelektrode als Anode, die über eine Salzbrücke mit der eigentlichen Meßzelle in Verbindung stand. In letztere tauchte die Tropfelektrode mit einer Kapillarkonstanten von 1,90 ($m^{2/3}\,t^{1/6}$) bei — 1,70 V und 25°. Die Tropfzeit bei — 1,70 V betrug 2,54 sec. und m = 2,10 mg/sec. Als Puffergemische wurden die Zitrat-, Borat- bzw. Phosphatpuffer nach *Sörensen* verwendet, jedoch enthielten sie an Stelle von Na^+-Ionen Li^+-Ionen. Die 40-ml-Untersuchungslösung setzte sich

[9] *F. v. Wessely* und *I. Plaichinger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 971 (1942).

wie folgt zusammen: 10 ml Cumarinstammlösung in reinem Alkohol, 2 ml LiCl-Lösung (2 n) als Zusatzelektrolyt und 28 ml Pufferlösung. Der Widerstand der Meßzelle wurde mit einem Philoskop zu annähernd 3 Kiloohm bestimmt.

Präparative Reduktion.

Die präparative Elektroreduktion wurde in einer Apparatur, ähnlich der von *Pasternak*[7], durchgeführt, welche durch Einbau einer pH-Regeleinrichtung auch für die Reduktion von Mengen bis zu 1 g verwendet werden konnte. Die Reduktion größerer Mengen (30 bis 50 g) ließ sich in einer Apparatur mit 1,5 l Fassungsvermögen, welche mit der gleichen pH-Regeleinrichtung versehen war, ebenfalls mit fast quantitativer Ausbeute durchführen. Das Kathodenpotential betrug in allen Fällen — 1,80 V.

1,00 g Cumarin, gelöst in 50 ml Alkohol und 100 ml Zitratpuffer(pH = 6,00, enthaltend 1 g KCl), wurde bei — 1,8 V unter Konstanthaltung dieses pH-Wertes bis zur Erreichung des vorher bestimmten Reststromes reduziert. Das ausgefallene Rohprodukt wog 0,95 g und ließ sich durch fraktioniertes Umkristallisieren aus Essigsäureäthylester in 2 Verbindungen vom Schmp. 283 bis 285° (Zers.) (20%) und vom Schmp. 254 bis 256° (Zers.) (40%) trennen, welche sich mit den beiden Tetrahydrodicumarinen nach *Fries* und *Fickewirth*[8] durch Mischschmelzpunktsprobe als identisch erwiesen.

Die Spektren wurden mit einem *Beckman*-Spektrographen unter Verwendung der gleichen Pufferlösungen aufgenommen.

Isolierung der Cumarsäure aus alkalischen belichteten Cumarinlösungen.

251 mg Cumarin wurden in 20 ml Alkohol gelöst und mit 300 ml n/10-LiOH-Lösung versetzt. Die Lösung wurde in einem Kolben aus Jenaer Geräteglas 90 Min. dem Lichte einer Quarzlampe „Hanau" (Gleichstromkippbrenner 220 V, 3,5 A, Typ *Bach*) im Abstand von 30 cm ausgesetzt, wobei eine an Intensität zunehmende grüne Fluoreszenz auftrat. Nach Ansäuern mit Salzsäure wurde mit NaCl gesättigt und mit Äther 12 Stdn. extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und zur Entfernung des Alkohols im Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit Bikarbonatlösung mehrmals ausgeschüttelt, getrocknet und im Vak. der Äther verdampft. Rückstand: 181 mg Cumarin (72%), Schmp. 65 bis 67°. Die Bikarbonatlösung wurde nach Ansäuern und Sättigen mit NaCl 12 Stdn. mit Äther extrahiert, die Ätherlösung getrocknet und im Vak. eingedampft. Rückstand: 69 mg Cumarsäure (27,5%), Schmp. 205 bis 206°. Die Mischschmelzpunktsprobe ergab keine Depression.

In derselben Weise wurden die Versuche nach Tabelle 5 überprüft und stets die dem Cumarinverlust entsprechende Menge Cumarsäure gefunden.

Für die Anregung dieser Arbeit sowie für wertvolle Unterstützungen danken wir ergebenst dem Vorstand des Institutes, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*.

Über die Synthese von Peptiden des DL-Phenylalanins.

Von

F. Wessely, K. Schlögl und G. Korger.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1951.)

Für andere Arbeiten benötigten wir Peptide des DL-Phenylalanins. Da in der Literatur nur die Darstellung des Dipeptides[1] beschrieben war, haben wir eine Reihe von Verfahren für die Gewinnung der von uns gewünschten Peptide — es sollten auch höhere Peptide gewonnen werden — ausprobiert. Dabei war uns die Möglichkeit gegeben, einige Peptidsynthesen einer kritischen Prüfung im Hinblick auf unsere Aminosäure zu unterziehen. Hierüber soll im folgenden berichtet werden.

Da wir vom DL-Phenylalanin ausgingen, so ist schon bei der Bildung des Dipeptides mit der Entstehung von 2 Racematen zu rechnen, die natürlich nicht im Verhältnis 1 : 1 entstehen müssen. Vom Tripeptid mit seinen drei ungleichartig asymmetrischen C-Atomen ist die Bildung von 4 Racematen zu erwarten, wenn das eingesetzte Dipeptid ein Gemisch von 2 Racematen ist. Ist das Dipeptid aber sterisch einheitlich, so wäre mit der Entstehung von nur 2 Racematen zu rechnen. Die Verhältnisse liegen also recht kompliziert. Mit dem Nachweis der sterischen Einheitlichkeit der von uns erhaltenen Di- und Tripeptide konnten wir uns nicht befassen, da die entsprechenden Versuche viel mehr Material, als uns zur Verfügung stand, erfordert hätten.

Es liegen unseres Wissens noch keine Versuche über das papierchromatographische Verhalten von verschiedenen Racematen vor. Unsere Phenylalaninpeptide ließen sich mit den von uns angewendeten papierchromatographischen Methoden nicht aufspalten, was aber noch nicht als Beweis für ihre sterische Einheitlichkeit betrachtet werden kann.

---

[1] *E. Fischer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 3062 (1904).

[2] Dissertation Wien (1927).

Nach länger zurückliegenden Versuchen von *J. Mayer*[2], der das Dipeptid nach der Methode von *E. Fischer*[1] darstellte, ist das aus DL-Phenylalanin und rac. α-Brom-β-phenylpropionylbromid erhaltene α-Brom-β-phenylpropionyl-phenylalanin vom Schmp. 174 bis 175° ein einheitliches Racemat, denn es gelang ihm, auch das 2. Racemat als Substanz vom Schmp. 54° zu erhalten.

Die sterische Einheitlichkeit des α-Brom-β-phenylpropionyl-phenylalanins vom Schmp. 174 bis 175° sagt aber wenig über die entsprechende Eigenschaft des daraus durch Aminierung entstehenden Dipeptids aus, da bei dieser Reaktion eine Substitution am asymmetrischen C-Atom vorgenommen wird und mit *Walden*scher Umkehr, bzw. mit Racemisierung gerechnet werden muß.

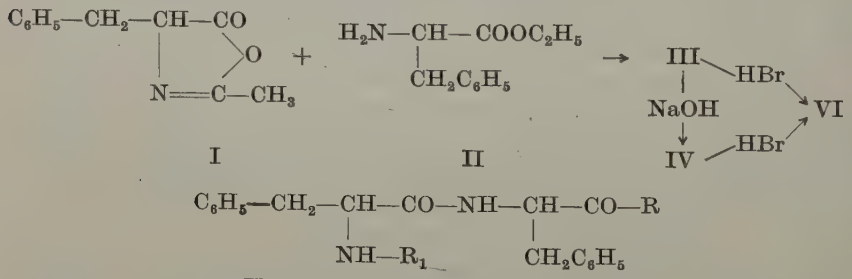
Die einzige Möglichkeit zur Feststellung der sterischen Einheitlichkeit unserer Peptide würde in einer sterisch einwandfreien Synthese der optischen Antipoden DD, LL bzw. DL, LD und deren Vereinigung zu den entsprechenden Racematen liegen. An diesen müßte dann geprüft werden, wie sie sich modernen Trennungsmethoden, z. B. der Verteilungschromatographie bzw. der Gegenstromverteilung, gegenüber verhalten.

Wir mußten zunächst von derartigen Versuchen wegen ihrer Kostspieligkeit absehen. Sie sind auch für uns nur von sekundärer Bedeutung, da es sich zunächst nur um die Beantwortung der Frage handelte, welche Methode am besten geeignet ist, die Peptidbindung zwischen Phenylalaninresten herzustellen.

Dipeptid.

a) Bei der Darstellung nach *E. Fischer*[1] wird α-Brom-β-phenylpropionylchlorid mit Phenylalanin umgesetzt und das α-Brom-β-phenylpropionyl-phenylalanin anschließend aminiert. Die Ausbeute, die bei der Kupplung 35% und bei der Aminierung 15% d. Th. beträgt, ist trotz der Versuche von *E. Abderhalden*[3], sie zu verbessern, so schlecht, daß diese Methode für uns nicht in Betracht kam.

b) Bessere Ausbeute versprach das *Azlactonverfahren*[4], dessen Gang durch das folgende Formelschema wiedergegeben wird:



I II

$C_6H_5—CH_2—CH(NH—R_1)—CO—NH—CH(CH_2C_6H_5)—CO—R$

III: $R = OC_2H_5$, $R_1 = COCH_3$

IV: $R = OH$, $R_1 = COCH_3$

VI: $R = OH$, $R_1 = H$

XIV: $R = OC_2H_5$ $R_1 = H$

[3] *E. Abderhalden* und *F. Schweitzer*, Fermentforsch. **10**, 341 (1929).

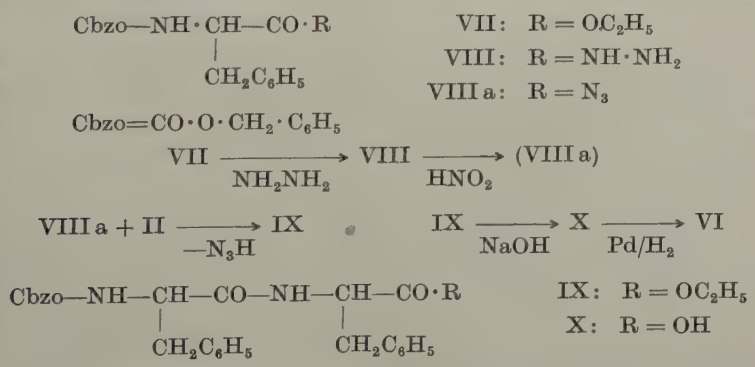
[4] *H. E. Carter*, Organic Reactions, Bd. III, S. 198.

[5] *M. Bergmann, F. Stern* und *Ch. Witte*, Liebigs Ann. Chem. **449**, 277 (1926).

Das nach *E. Bergmann*[5] in verbesserter Ausbeute dargestellte Azlacton I lieferte bei der Umsetzung mit DL-Phenylalanin-äthylester II in absolutem Äther in fast quantitativer Ausbeute den N-Acetyldipeptidester III, der entweder direkt oder auf dem Umweg über das N-Acetyldipeptid IV mit Bromwasserstoffsäure in das DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanin VI umgewandelt wurde Wir haben die Reaktionsbedingungen durch Änderung der Verseifungsdauer und hauptsächlich durch Änderung der Konzentration der Bromwasserstoffsäure variiert. Als beste Ausbeute erhielten wir mit 3 n-HBr 40% d. Th. an Dipeptid, das in seinen Eigenschaften mit dem von *E. Fischer* dargestellten übereinstimmte.

c) Die Anwendung des *Carbobenzoxy-Verfahrens*[6] hatte besonders den Zweck, diese Methode für die Darstellung des später zu besprechenden Tripeptides zu studieren. Für den Fall des Dipeptides erwies es sich sowohl ausbeutenmäßig als auch arbeitstechnisch dem Azlactonverfahren etwas unterlegen.

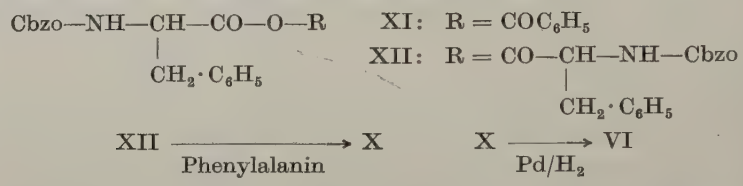
Der auf dem üblichen Weg dargestellte Carbobenzoxy-DL-phenylalaninäthylester VII wurde in das Hydrazid VIII übergeführt. Dabei ergaben sich anfänglich unerwartete Ergebnisse, die in anderem Zusammenhang veröffentlicht werden sollen. Das aus dem Hydrazid erhaltene Azid VIIIa haben wir mit DL-Phenylalaninäthylester II umgesetzt. Nach dem Verseifen des Cbzo-Dipeptidesters IX mit alkoholischer Lauge zum freien Cbzo-Dipeptid X, das wir auch durch direkte Carbobenzoxylierung des Dipeptides erhalten konnten, wurde der Carbobenzoxyrest in üblicher Weise mit Pd als Katalysator abhydriert. Das dabei erhaltene Dipeptid erwies sich mit dem auf dem ersten Weg dargestellten identisch.



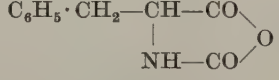
d) Nach einem kürzlich von *Th. Wieland* und *R. Sehring*[7] angegebenen Verfahren versuchten wir durch Umsatz des Natriumsalzes des N-Cbzo-

[6] *M. Bergmann* und *L. Zervas*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1192 (1932).
[7] Liebigs Ann. Chem. **569**, 122 (1950).

DL-Phenylalanins mit Benzoylchlorid das gemischte Säureanhydrid XI darzustellen. Dieses sollte mit Phenylalanin umgesetzt werden, um nach erfolgter Kupplung zum N-Cbzo-Dipeptid X und Abhydrierung des Cbzo-Restes das Dipeptid zu liefern. An Stelle von XI wurde aber die symmetrische Verbindung XII erhalten, die, mit Phenylalanin umgesetzt, nach üblicher Aufarbeitung und Abhydrierung das Dipeptid lieferte. Das Dipeptid wurde wegen der geringen Ausbeute nicht in Substanz isoliert, sondern nur papierchromatographisch nachgewiesen.



e) Viel Arbeit haben wir den Reaktionen des DL-*Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrids XIII* (in Zukunft kurz als NCA bezeichnet) gewidmet Im Hinblick auf die gute Ausbeute, die der eine von uns (*F. W.*)[8] bei der Umsetzung mit L-Tyrosinäthylester erhalten hatte, hofften wir



XIII

unter analogen Bedingungen durch Reaktion mit Phenylalaninäthylester den Dipeptidester und damit das Dipeptid zu erhalten. Wenn man die Umsetzung so vornimmt, daß man molare Mengen NCA und Phenylalaninester mit oder ohne Zusatz von Triäthylamin bei — 5° bis 0° in Reaktion bringt, so erhält man nach Verseifung des Reaktionsproduktes nur sehr wenig Dipeptid. Als Hauptprodukt gewinnt man ein Gemisch von höheren Peptiden, aus welchem sich nach entsprechenden Isolierungsverfahren (Exp. Teil) eine Substanz in guten Ausbeuten isolieren ließ, die nach dem Papierchromatogramm einheitlich zu sein schien. Der R_F-Wert lag höher als der des Tripeptides (Tabelle 4). Die Titration nach *Willstätter* ergab einen Wert von 751 für das Äquivalentgewicht. Nach der Veresterung mit methanolischer Salzsäure erhielten wir Substanzen, die schwankende Methoxylwerte lieferten, aus denen jedoch hervorgeht, daß es sich bei der fraglichen Verbindung um ein Peptid mit 4 bis 6 Phenylalaninresten bzw. um ein Gemisch von Peptiden handelt, in welchem das Pentapeptid überwiegt.

Bessere und präparativ brauchbarere Ausbeuten an Dipeptid er-

[8] *F. Wessely*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **146**, 72 (1925). — *F. Sigmund* und *F. Wessely*, ebenda **157**, 91 (1926).

hielten wir, als eine Essigesterlösung von NCA mit der Lösung des Natriumsalzes von Phenylalanin in Wasser geschüttelt wurde. Neben dem Dipeptid entstanden auch noch Aminosäure und höhere Peptide. Die Hauptverluste an Dipeptid sind auf die schwere Abtrennbarkeit dieser Verbindungen zurückzuführen.

Zweifellos wird die Bildung eines monomeren Produktes dann begünstigt werden, wenn das NCA mit einem großen Überschuß der Aminosäure zur Reaktion gebracht wird, denn die Bildung der höheren Peptide wird durch die Umsetzung des NCA mit primär gebildetem Dipeptid bewirkt. Dazu erschien uns die Verfahrenstechnik der Diasolyse[9] besonders geeignet, da sie es ermöglichen mußte, immer nur geringe Mengen des NCA mit einem Überschuß der Aminosäure in Reaktion zu bringen. Tatsächlich lieferte diese Methode (Einzelheiten im experimentellen Teil) Ausbeuten an Dipeptid, die denen des Cbzo-Verfahrens entsprechen, stellt jedoch diesem Verfahren gegenüber eine große Zeitersparnis dar.

Da uns nach Beendigung unserer Untersuchungen die ausführliche Veröffentlichung *Baileys*[10] erreichte, haben wir seine Methode, die sich von den Angaben der vorläufigen Mitteilung[11] hauptsächlich durch die Anwendung sehr tiefer Temperaturen (bis —60°) und die Verwendung von Methyl-dioctylamin unterscheidet, auch auf unseren Fall des Phenylalanins angewendet. Dabei konnten wir feststellen, daß die Anwendung tiefer Temperaturen tatsächlich eine nicht unwesentliche Verbesserung der Ausbeute mit sich brachte, so daß diese Methode als die beste unter den von uns angewendeten anzusehen ist.

Die Ausbeuten, die wir bei den verschiedenen Verfahren erhielten, sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Sie stellen Minimalausbeuten dar, da bei der Aufarbeitung Verluste unvermeidlich sind.

Tabelle 1.

Methode	Ausbeute in Prozent d. Th. des eingesetzten Phenylalanins	
	an Dipeptid	an Tripeptid
Azlactonverfahren.....	25,6 (Mittelwert)	2,4
Cbzo-Verfahren	19,1 (Mittelwert)	3,1
Ester + NCA.....	8,3 (bester Wert)	2,8
Na-Salz + NCA	13,6 (bester Wert)	4,5
Diasolyse	19,0	5,0
Bailey	30,0	4,4

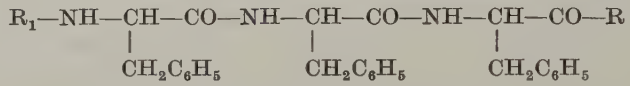
[9] *H. Brintzinger*, Kolloid-Z. **79**, 324 (1937); Chem. Ber. **81**, 293 (1948); Chem. Ing.-Technik **21**, 273 (1949).

[10] *J. Leggett Bailey*, J. chem. Soc. London **1950**, 3461.

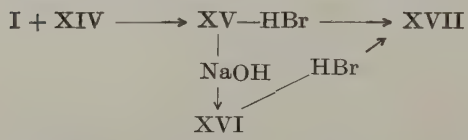
[11] *J. Leggett Bailey*, Nature (London) **164**, 889 (1949).

Tripeptid.

a) Zur Synthese des bisher nicht bekannten Tripeptides des DL-Phenylalanins nach dem *Azlactonverfahren* wurde zunächst der Dipeptidester XIV in normaler Weise durch Veresterung des Dipeptides, bzw. des Bromhydrates V dargestellt. Nach Kupplung von XIV mit dem Azlacton I zum N-Acetyltripeptidester XV haben wir diesen als solchen oder nach Verseifung zum N-Acetyltripeptid XVI der Hydrolyse mit Bromwasserstoffsäure unterworfen. Diese Hydrolyse führte, wie aus der Fleckengröße des Papierchromatogramms hervorgeht, zu viel Phenylalanin, neben wenig Dipeptid und Tripeptid XVII, das daher nur in einer Ausbeute von 10% d. Th. gewonnen werden konnte.

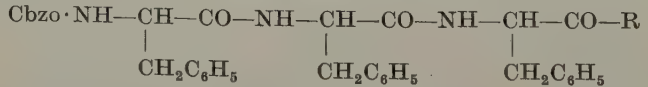


XV: $R = OC_2H_5$, $R_1 = COCH_3$
XVI: $R = OH$, $R_1 = COCH_3$
XVII: $R = OH$, $R_1 = H$

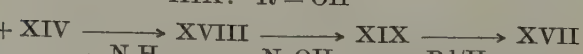


b) Das *Carbobenzoxy-Verfahren* versprach zur Synthese des Tripeptides mehr Aussicht auf Erfolg. Dabei wurde das Azid des Cbzo-DL-Phenylalanins mit dem Dipeptidester XIV zur Reaktion gebracht, der gebildete N-Cbzo-Tripeptidester XVIII alkalisch verseift und der Cbzo-Rest abhydriert. Die Abhydrierung war mit Schwierigkeiten verbunden, die darin lagen, daß das Tripeptid während der Hydrierung ausfiel, den Katalysator daher scheinbar inaktivierte und somit erst nach 23stündiger Hydrierung die Maximalausbeute von 48% d. Th. lieferte, die wir nicht mehr verbessern konnten.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Synthese ergab sich daraus, daß die meisten Derivate nur amorph erhalten werden konnten, unscharfe Zersetzungspunkte aufwiesen und die Reinigung und Beurteilung der Einheitlichkeit daher sehr erschwerten.



XVIII: $R = OC_2H_5$
XIX: $R = OH$



Das Tripeptid, das aus wäßrigem Äthanol in Nadeln kristallisiert, scheint nach den Analysendaten als Monohydrat vorzuliegen. Auch durch Anwendung extremer Trocknungsbedingungen ergaben sich nur unwesentliche Änderungen der Analysenwerte. Die Äquivalentgewichtsbestimmung und das papierchromatographische Verhalten ließen das Vorliegen des Tripeptides als sicher erscheinen. Trotzdem stellten wir zur weiteren Charakterisierung das Äthylesterchlorhydrat XX dar und konnten somit das Vorliegen des gewünschten Peptides endgültig beweisen.

c) Die Reaktion des Dipeptidesters XIV mit *DL-Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid XIII* verlief unter analogen Bedingungen prinzipiell ähnlich wie beim Dipeptid. Nur fiel hier nach dem Verseifen der gebildeten Ester beim Neutralisieren mit Salzsäure ein Teil des Tripeptides infolge seiner Schwerlöslichkeit zusammen mit den oben erwähnten höheren Peptiden aus und konnte von diesen mit 90%igem Äthanol abgetrennt werden Die Ausbeute liegt zwischen der des Azlacton- und Cbzo-Verfahrens (Tabelle 1).

Analog wie beim Dipeptid führte auch beim Tripeptid die Umsetzung des NCA mit dem Natriumsalz des Dipeptides sowohl im heterogenen System Essigester-Wasser, als auch bei Anwendung der Diasolyse zu besseren Ergebnissen. Wenn auch die Absolutausbeuten nicht sehr hoch liegen, so bedeutet doch die Reduzierung des Arbeitsganges auf eine Stufe eine Verbesserung der Gesamtausbeute in bezug auf das eingesetzte Phenylalanin (Tabelle 1) und außerdem eine wesentliche Zeitersparnis.

Die Darstellung des Tripeptides nach dem Verfahren von *Bailey* haben wir sowohl durch Umsetzung des NCA mit Dipeptidester bei — 60° in Tetrahydrofuran, als auch durch 2maligen Umsatz des Phenylalaninesters mit dem NCA ausgeführt Die Ausbeute bewegte sich in derselben Größenordnung wie die bei der Diasolyse erhaltene (Tabelle 1). Es bietet also die Methode von *Bailey* unter den von uns angewendeten Bedingungen keine wesentlichen Vorteile gegenüber der Umsetzung des NCA mit dem Natriumsalz des Dipeptides.

Da einige Umsetzungen des NCA in dem heterogenen System Essigester-Wasser ausgeführt wurden, lag es nahe, den Einfluß des Wassers auf die Zersetzung des NCA zu untersuchen. Dabei zeigte sich, daß in ähnlicher Weise, wie beim Glycin-N-carbonsäureanhydrid[12] mit zunehmender Wassermenge die Bildung höherer Peptide auf Kosten der Aminosäure zurückgedrängt wird. Zum Unterschied vom Glycin bilden sich aber in unserem Fall kürzere Ketten (Tabelle 2).

Gleichzeitig untersuchten wir den Einfluß des pH auf die Zersetzung durch Umsatz des NCA mit Salzsäure und Natronlauge wechselnder

---

[12] *F. Wessely, K. Riedl* und *H. Tuppy*, Mh. Chem. **81**, 861 (1950).

Normalität. Auch hier ergab sich, wie die Ergebnisse der Tabelle 3 zeigen, qualitative Übereinstimmung mit den Befunden beim Glykokoll[12]. Mit zunehmendem pH nimmt die Bildung von höhermolekularen Produkten stark zu.

Diese Befunde, die durch Äquivalentgewichtsbestimmung der Zersetzungsprodukte nach *Willstätter* erhalten wurden, konnten auch durch papierchromatographische Untersuchungen gestützt werden. Da uns auch bei den anderen Untersuchungen die Papierchromatographie zur Identifizierung der Reaktionsprodukte wertvolle Dienste leistete, geben wir in der Tabelle 4 die R_F-Werte der wichtigsten von uns dargestellten Phenylalanin- und Peptidderivate wieder.

Tabelle 2.

Je 0,1 g (0,5 Millimol) NCA wurden in 3 ml Aceton gelöst und mit den angegebenen Mengen Wasser versetzt.

ml H_2O	Äquivalentgewicht	Durchschnittliche Kettenlänge	Im Papierchromatogramm nachgewiesen			
			Phenylalanin	Dipeptid	Tripeptid	Höhere Peptide
1	620	4,1	—	—	—	+
2	436	2,83	+	+	+	+
5	244	1,53	+	+	+	—
10	219	1,36	+	+	+	—
20	171	1,04	+	—	—	—

Tabelle 3.

Je 0,1 g (0,5 Millimol) NCA wurden in 3 ml Aceton gelöst und mit je 2 ml Salzsäure bzw. Natronlauge der angegebenen Normalität versetzt.

Säure (Lauge)	Äquival.-gewicht	Durchschnittliche Kettenlänge	Im Papierchromatogramm nachgewiesen				Trübung nach
			Phenylalanin	Dipeptid	Tripeptid	Höhere Peptide	
0,1 n HCl.....	185	1,13	+	—	—	—	keine
0,01 n HCl....	292	1,86	+	+	+	—	8 Stdn.
0,001 n HCl...	391	2,54	+	+	+	+	5,5 Stdn.
H_2O	436	2,83	+	+	+	+	3 Stdn.
0,001 n NaOH	411	2,67	+	+	+	+	2,5 Stdn.
0,01 n NaOH .	514	3,37	+	(+)	+	+	30 Sek.
0,1 n NaOH ..	2174	14,66	—	—	—	+	sofort

Außerdem untersuchten wir das DL-Phenylalanin und die Peptide, einschließlich des fraglichen „Pentapeptides" bezüglich ihrer UV-Absorption. Wie zu erwarten, wirkt sich in den Absorptionskurven fast ausschließlich der Phenylrest aus, so daß die Kurven der des Benzols stark ähneln. Die Maxima liegen in allen Fällen bei 258,5 mμ; während

Tabelle 4. R_F-Werte von Phenylalanin- und Peptidderivaten.
Whatman Nr. 1, Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5), absteigend, Dauer: 20 Stdn.

Verbindung	R_F-Wert
Phenylalanin	0,55
Phenylalanin-äthylester	0,82
Phenylalanin-äthylester-chlorhydrat	0,81
Dipeptid	0,79
Dipeptid-äthylester	0,86
Dipeptid-äthylester-chlorhydrat	0,86
Tripeptid	0,88
Tripeptid-äthylester	0,92
Tripeptid-äthylester-chlorhydrat	0,94
„Pentapeptid"	0,93

sich die weniger charakteristischen Minima vom Phenylalanin zum Tripeptid hin ins längerwellige Spektralgebiet verschieben. Auch die Ex-

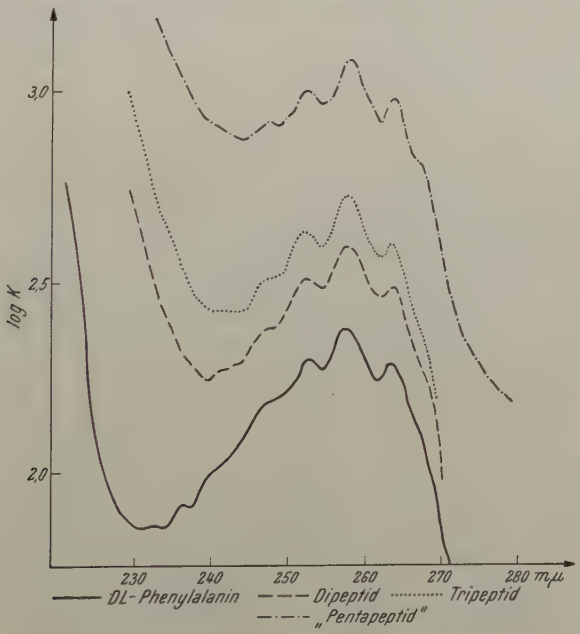


Abb. 1. UV-Spektren von Phenylalanin und Peptiden.

tinktionen zeigen die erwartete Zunahme vom Phenylalanin zum Tripeptid (Abb. 1). Die Spektren wurden in 60%iger äthanolischer Lösung mit einem *Beckman*-Spektrophotometer bestimmt.

Experimenteller Teil.

Dipeptidsynthesen.

b) Azlactonverfahren.

Azlacton des N-Acetyl-DL-phenylalanins (I). DL-2-Methyl-4-benzyl-oxazolin-(4,5)-on(5).

Dieses wurde nach *Bergmann*[5] dargestellt, nur haben wir das Reaktionsprodukt im Kugelrohr bei 90 bis 100° Badtemp. und 0,02 Torr destilliert. Ausbeute 82% d. Th.

N-Acetyl-DL-phenylalanyl-DL-phenylalanin-äthylester (III).

Zu einer Lösung von 2,0 g DL-Phenylalanin-äthylester in 20 ml abs. Äther wurde eine Lösung von 1,9 g I (1 Mol) in 25 ml abs. Äther langsam zugetropft. Nach kurzer Zeit begann sich unter Aufsieden des Äthers ein Niederschlag abzuscheiden, der nach mehrstündigem Stehen auf Eis abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Ausbeute 3,4 g (90% d. Th.). Aus Essigester Blättchen. Schmp. 195 bis 197°[13].

$C_{22}H_{26}O_4N_2$. Ber. C 69,08, H 6,85. Gef. C 69,14, H 6,65.

N-Acetyl-DL-phenylalanyl-DL-phenylalanin (IV).

0,12 g III in 2 ml Äthanol verseiften wir mit 1 ml n-NaOH (3 Mol) 16 Stdn. bei Zimmertemp. Beim Ansäuern mit n-HCl fiel das N-Acetyldipeptid in einer Menge von 0,10 g (90% d. Th.) aus. Aus 50%igem Methylalkohol Nadeln. Schmp. 173 bis 175° (Zers.).

$C_{20}H_{22}O_4N_2$. Ber. C 67,79, H 6,26. Gef. C 67,89, H 6,40

Äqu.-Gew. 354 Äqu.-Gew. 361 (nach *Willstätter*).

DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanin-hydrobromid (V).

3,0 g III wurden in 300 ml 3 n-HBr 20 Min. zum gelinden Sieden erhitzt, wobei nach 15 Min. alles in Lösung gegangen war. Beim Eindampfen im guten Vakuum schied sich bald ein Niederschlag aus, der beim weiteren Einengen zunahm. Als das Volumen etwa 50 ml betrug, wurde gekühlt, mit etwas Aceton versetzt, abgesaugt und mit Aceton gewaschen (das Hydrobromid des Phenylalanins ist in Aceton löslich). Ausbeute 1,2 g (40% d. Th.). Weiße Blättchen. Schmp. 218 bis 220° (Zers.).

$C_{18}H_{21}O_3N_2Br$. Ber. Br 20,35. Gef. Br 20,30.

Ausbeuten in Prozent d. Th. an Dipeptid-Bromhydrat bei Verseifung von III mit der 100fachen Menge Bromwasserstoffsäure der angegebenen Normalität.

Erhitzungsdauer in Minuten	Normalität der HBr			
	1 n	2 n	3 n	5 n
15	10%	—	40%	30%
30	12%	30%	37%	—
45	—	—	32%	—

[13] Wenn nicht besonders angegeben, sind die Schmelzpunkte im *Roth*schen Apparat im Vakuumröhrchen bestimmt worden.

In analoger Weise konnte aus dem N-Acetyldipeptid IV durch Behandeln mit 3 n-HBr das Bromhydrat in einer Ausbeute von 38% d. Th. gewonnen werden.

DL-Phenylalanyl-DL-Phenylalanin (VI).

1 g V in 15 ml Wasser versetzten wir mit einer gesättigten Lösung von Natriumacetat. Das sofort rein ausfallende Dipeptid wog nach dem Trocknen 0,72 g (91% d. Th.). Nadeln. Schmp. 283 bis 285° (Zers., Mikroschmp. nach *Kofler*).

Zur Analyse wurde über P_2O_5 bei 10 mm und 100° mehrere Stdn. getrocknet.

$C_{18}H_{20}O_3N_2$. Ber. C 69,23, H 6,46. Gef. C 68,91, H 6,43.
Äqu.-Gew. 312. Äqu.-Gew. 318 (nach *Willstätter*).

Bei größerer Verdünnung fiel das Dipeptid manchmal erst nach einiger Zeit, und zwar als Dihydrat aus. Blättchen aus Wasser. Schmp. 135 bis 138°, erstarrt wieder bei höheren Temp., um dann bei 283 bis 285° zu schmelzen (Mikroschmp.).

$C_{18}H_{20}O_3N_2 \cdot 2\,H_2O$. Ber. Äqu.-Gew. 348. Gef. Äqu.-Gew. 350 (*Willstätter*).

Die Überführung des Dihydrats in die wasserfreie Verbindung konnte entweder durch längeres Kochen mit absol. Äthanol oder nach *E. Fischer* durch 2stündiges Erhitzen auf 110° erreicht werden.

c) Carbobenzoxyverfahren.

N-Cbzo-DL-Phenylalanin-äthylester (VII).

Zu 3 g DL-Phenylalanin-äthylester-chlorhydrat in 50 ml Chloroform wurden unter guter Kühlung und kräftigem Schütteln in Portionen 2,4 g Benzylchlorkohlensäureester (1,1 Mol) und 27 ml n-NaOH (2 Mol) abwechselnd zugegeben. Nach dem Ausschütteln der Chloroformlösung mit je 30 ml n-HCl und verd. K_2CO_3-Lösung und Trocknen über Natriumsulfat hinterblieb nach dem Abdampfen ein Öl, das beim Kratzen sofort kristallisierte. Mit Äther-Petroläther (1 : 1) haben wir versetzt und abgesaugt. Ausbeute 3,15 g (74% d. Th.). Aus Äther-Petroläther Blättchen. Schmp. 77 bis 79°.

$C_{19}H_{21}O_4N$. Ber. N 4,27. Gef. N 4,21.

N-Cbzo-DL-Phenylalanin-hydrazid (VIII).

3,0 g VII in 10 ml absol. Äthanol haben wir in der Wärme mit 1,0 g Hydrazinhydrat (2,2 Mol) versetzt. Nach 24 Stdn. wurde der abgeschiedene Kristallbrei durch Erwärmen in Lösung gebracht und erneut 0,2 g Hydrazinhydrat zugegeben. Nach weiteren 24 Stdn. versetzten wir mit Wasser und saugten ab. Ausbeute 2,65 g (92% d. Th.). Aus verd. Äthanol Nadeln. Schmp. 136 bis 138°. Die Substanz ist leicht löslich in Methanol und Äthanol, sehr schwer löslich in Wasser und Äther, unlöslich in Petroläther.

$C_{17}H_{19}O_3N_3$. Ber. N 13,41. Gef. N 13,55.

N-Cbzo-DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanin-äthylester (IX).

2,4 g VIII wurden in 18 ml Eisessig und 42 ml 2 n-HCl gelöst, auf — 3° gekühlt und unter Rühren mit einer Lösung von 0,54 g Natriumnitrit (1 Mol) in 4 ml Wasser diazotiert. Dabei schied sich sofort das Azid VIIIa als eine

dicke, fadenziehende Masse ab. Nach Aufnehmen derselben in 40 ml eisgekühltem Äther haben wir mit Wasser, Natriumhydrogenkarbonatlösung und wieder mit Wasser (alle Lösungen eiskalt) durchgeschüttelt, kurz über Natriumsulfat getrocknet und mit einer absolut-ätherischen Lösung von 2,3 g DL-Phenylalanin-äthylester (1,5 Mol) versetzt. Nach 24stündigem Stehen bei 0° wurde nacheinander mit n-HCl, Natriumhydrogenkarbonatlösung und Wasser durchgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Es hinterblieben 2,94 g (82% d. Th.) eines schwach gelblichen Glases, welches für die folgende Verseifung rein genug war.

Nach öfterem Umlösen aus wäßr. Äthanol resultierte ein amorphes Pulver, das keinen ausgeprägten Schmp. zeigte.

$C_{28}H_{30}O_5N_2$. Ber. OC_2H_5 9,49. Gef. OC_2H_5 9,34.

N-Cbzo-DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanin (X).

2,7 g IX wurden in 30 ml Äthanol gelöst und mit 15 ml n-NaOH (3 Mol) bei Zimmertemp. 12 Stdn. verseift. Das beim Ansäuern mit n-HCl zuerst ölig ausfallende Produkt konnte durch Umlösen aus Dioxan-Methylalkohol-Wasser kristallin erhalten werden. Nadeln. Schmp. 138 bis 140° (Zers.). Ausbeute 2 g (80% d. Th.).

$C_{26}H_{26}O_5N_2$ Ber. N 6,27. Gef. N 6,47.

Äqu.-Gew. 446. Äqu.-Gew. 452 (nach *Willstätter*).

DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanin (VI).

1,0 g X, gelöst in 6 ml Eisessig, 80 ml Methanol und 5 ml Wasser haben wir in Gegenwart von 0,40 g Palladiummohr unter geringem Wasserstoffüberdruck 24 Stdn. geschüttelt. Hierauf wurde der Katalysator abfiltriert, die Lösung im Vak. zu Trockene gedampft, der Rückstand in wenig Salzsäure gelöst, erneut im Vak. eingedampft und das rückbleibende Chlorhydrat des Dipeptides mit Natriumacetatlösung zersetzt. Ausbeute 0,50 g (71% d. Th.) an reinem Dipeptid von den angegebenen Eigenschaften.

X durch Carbobenzoxylierung des Dipeptides.

0,43 g Dipeptid in 1,3 ml n-NaOH (1 Mol) wurden mit 0,22 g Benzylchlorkohlensäureester (1 Mol) und 1,3 ccm n-NaOH wie üblich acyliert. Ausbeute 0,47 g (77% d. Th.). Aus Dioxan-Methanol-Wasser Nadeln. Schmp. 139 bis 141° (Zers.).

d) Wieland-Verfahren.

Anhydrid des N-Cbzo-DL-Phenylalanins (XII).

1 g Natriumsalz des N-Cbzo-DL-Phenylalanins, gelöst in 2 ml Benzonitril wurde mit 0,44 g Benzoylchlorid (1 Mol) 30 Min. im Schliffröhrchen geschüttelt, wobei die Viskosität der Lösung stark zunahm. Zur Aufarbeitung versetzten wir mit 3 ml abs. Äther und 0,5 ml abs. Petroläther und zentrifugierten vom ausgefallenen Niederschlag ab. Das klare Zentrifugat wurde mit abs. Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt und auf Eis gekühlt. Nach 6 Stdn. wurde vom Niederschlag abgesaugt und mit Petroläther nachgewaschen. Ausbeute 0,47 g. Schmp. 123 bis 125° (Zers.).

$C_{34}H_{32}O_7N_2$. Ber. C 70,32, H 5,55, N 4,83. Gef. C 70,04, H 5,65, N 4,88.

Umsetzung von XII mit DL-Phenylalanin.

In eine Lösung von 0,2 g DL-Phenylalanin in 0,6 ml 2 n-NaOH wurden 0,35 g XII (0,5 Mol) eingerührt. Nach tropfenweiser Zugabe von weiteren 0,6 ml 2 n-NaOH ging der Niederschlag teilweise in Lösung. Beim Ansäuern mit HCl (1 : 1) gegen Kongo fiel ein zähes Öl aus, von welchem abdekantiert wurde. Es war auch nach öfterem Umfällen aus Dioxan-Methanol-Wasser nicht zur Kristallisation zu bringen und wurde daher roh der Hydrierung unterworfen, die in der üblichen Weise erfolgte. Bei der Aufarbeitung erhielten wir ein Gemisch von Dipeptid neben viel Phenylalanin. Eine Abtrennung des Dipeptides wurde wegen der geringen Ausbeute nicht durchgeführt, sondern das Peptid nur papierchromatographisch nachgewiesen.

e) Umsetzungen des DL-Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrides.

I. Mit DL-Phenylalaninäthylester in wasserfreien Lösungsmitteln.

Zur Darstellung des NCA erwies sich die Methode von *D. Coleman*[14] am geeignetsten.

Der allgemeine Arbeitsvorgang bei der Umsetzung des NCA mit dem Phenylalaninäthylester war folgender:

Versuche 2, 3, 5 und 6 der Tabelle 5 (S. 684): Zu einer Lösung von Ester und von Triäthylamin in Essigester tropften wir bei — 3° unter Rühren die Essigesterlösung des NCA. Nach halbstündigem Stehen auf Eis und halbstündigem Stehen bei Zimmertemp. wurde noch 2 Stdn. auf zirka 50° erwärmt. Dabei war keine CO_2-Entwicklung zu beobachten. Der Abdampfrückstand, der mit Anilin keine Reaktion mehr zeigte, war in allen Fällen ein zäh-glasiges Öl. Dieses wurde in zirka 15 ml Äthylalkohol in der Kälte gelöst, von ungelösten Polymeren (A) abgesaugt und mit 10 ml n-NaOH bei Zimmertemp. durch 12 Stdn. verseift. Den hiebei in geringer Menge ausfallenden Niederschlag (Polymere B) haben wir abfiltriert und das Filtrat mit der äquival. Menge n/10-HCl neutralisiert. Niederschlag (C) wurde abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und das Filtrat im Vak. zur Trockene eingedampft. Den Abdampfrückstand haben wir erneut mit wenig verd. NH_3 im Vak. zur Trockene gedampft, mit Wasser verrührt, abgesaugt und gut mit Wasser zur Entfernung von NaCl und Spuren von NH_4Cl gewaschen (D).

Versuche 1 und 4 der Tabelle 5: Bei diesen Versuchen wurde das NCA fest in die Lösung des Esters und des Triäthylamins bei — 3° eingerührt. Die weitere Umsetzung und Aufarbeitung erfolgte wie unter Versuch 2, 3, 5 und 6 angegeben. Bei Versuch 1 und 4 war CO_2-Entwicklung zu beobachten, die allerdings im Fall 4 wesentlich stärker war.

Reinigung von Substanz C.

Die Zersetzungspunkte der einzelnen Rohprodukte C lagen durchwegs zwischen 120 und 140°. Nach öfterem Umfällen aus Methanol-Wasser unter Zusatz von Tierkohle erhielten wir ein Produkt, das sich durch die angewendeten Methoden papierchromatographisch nicht weiter aufspalten ließ und dessen R_F-Wert höher als der eines Tripeptides lag (Tabelle 4). Es war amorph und zersetzte sich von 164 bis 167°. Es war leicht löslich in Methanol, Äthanol, Dioxan, Eisessig, Essigester und Aceton, schwer löslich in n-Butanol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Wasser, 2 n-HCl und 2 n-NaOH.

[14] J. chem. Soc. London **1950**, 3222.

Tabelle 5. Umsetzung von NCA mit Ester (e I).

Versuch Nr.	Ausgangsprodukte					Reaktionsprodukte					
	NCA g	in ml Essigester	Phenylalaninester (E) g	Triäthylamin (T) g	E + T in ml Essigester	Polymere A	Polymere B	C	D	Dipeptid	Ausbeute % d. Th.
1	1,0	1	1,0	0,52	2	0,2	—	0,50	0,50	0,05	3,1
2	1,0	7	1,0	0,52	10[15]	0,06	0,05	0,40	0,87	0,11	6,7
3	1,0	10	1,0	0,52	4	0,05	0,01	0,38	0,57	0,25	14,9
4	1,0	—	1,0	5,00	5	0,2	0,1	0,38	0,56	0,15	9,1
5	1,0	20	2,0	—	4	0,04	—	0,12	1,30	0,20	11,8
6	1,0	10	1,0	—	5	0,1	0,2	0,25	0,75	0,12	7,2

Gef. Äqu.-Gew. 751 (nach *Willstätter*, Mittel aus 7 Bestimmungen).

C 68,10 (Mittel aus 2 Bestimmungen), H 6,38.

Für ein Pentapeptid $C_{45}H_{47}O_6N_5$ berechnet sich:

Äqu.-Gew. 753. C 71,71, H 6,29.

$C_{45}H_{47}O_6N_5 \cdot 1\,H_2O$ C 70,02, H 6,40.

$C_{45}H_{47}O_6N_5 \cdot 2\,H_2O$ C 68,42, H 6,50.

Aus den C-, H-Werten glaubten wir keine Schlüsse ziehen zu können, da, wie sich schon beim Tripeptid ergab, mit einem sehr schwer entfernbaren Wassergehalt zu rechnen ist. Jedenfalls liegt der gefundene Wert beträchtlich unter dem für ein Pentapeptid berechneten, während das Äquivalentgewicht in guter Übereinstimmung mit einem solchen ist.

Veresterung von C.

Beim dreimaligen Verestern von C in der Kälte mit methanol. HCl erhielten wir ein Produkt, das wir durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther reinigten. Es war amorph und zersetzte sich von 102 bis 112°. Bei verschiedenen Ansätzen erhielten wir ähnliche Produkte, die sich jedoch durch den Methoxylgehalt unterschieden.

Am häufigsten lag der Wert um 4,80% (Mittel aus 3 Best.) OCH_3, während sich für ein Pentapeptid-methylesterchlorhydrat 3,86% OCH_3 und für ein Tetrapeptid-derivat 4,76% OCH_3 berechnen. Es scheint also bei der Veresterung, wie dies schon häufiger beobachtet wurde, eine Sprengung der Peptidbindung, zumindestens teilweise, eingetreten zu sein. Das würde auch die schwankenden Methoxylwerte bei verschiedenen Ansätzen erklären.

Reinigung von D.

D ist, wie das Papierchromatogramm zeigte, in der Hauptsache ein Gemisch von Aminosäure und Dipeptid. Zur Trennung wurde mit wenig Wasser so lange ausgekocht, bis sich der Rückstand als papierchromatographisch einheitliches Dipeptid erwies. Die in der Tabelle 5 angegebenen Ausbeuten an Dipeptid beziehen sich auf dieses Produkt.

---

[15] In diesem Fall wurde Chloroform als Lösungsmittel verwendet. Substanz A, Versuch 5 erwies sich als Diketopiperazin.

e) II. Umsetzung des NCA mit dem Natriumsalz von DL-Phenylalanin.

Das Natriumsalz wurde durch Eindampfen der Lösung von Phenylalanin in der äquivalenten Menge methanol. NaOH erhalten. Die Lösung des Natriumsalzes aus 0,86 Phenylalanin in 8 ml Wasser haben wir mit der Lösung von 1,0 g NCA (1 Mol) in 12 ml Essigester 2,5 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Anschließend wurde die gesamte Lösung im Vak. eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, von 0,2 g Polymeren abgesaugt und mit 20%iger Essigsäure das Filtrat eben angesäuert. Aus dem Niederschlag (1,72 g) haben wir das Dipeptid wie oben durch Auskochen mit Wasser von beigemengter Aminosäure rein erhalten. Die Ausbeute betrug in diesem Fall 14,2% an Dipeptid. In einem weiteren Ansatz, bei dem in etwas verdünnterer Lösung gearbeitet wurde, lag die Ausbeute in derselben Größenordnung (11%).

e) III. Darstellung des Dipeptides mit Hilfe der Diasolyse.

0,5 g NCA wurde in 7 ml abs. Essigester gelöst und die Lösung in einen Gummibeutel gefüllt. Dieser hing, wie aus der Abb. 2 hervorgeht, in eine Suspension des Natriumsalzes aus 0,43 g Phenylalanin (1 Mol) in 50 ml abs. Aceton. Nach 24stündigem Schütteln auf der Maschine haben wir sowohl die Aceton- als auch die Essigesterlösung im Vak. eingedampft. Die Essigesterlösung lieferte 0,2 g Polymere, während der Abdampfrückstand der Acetonlösung glatt in Wasser löslich war. Nach Fällung mit verd. Essigsäure (0,28 g) wurde das Dipeptid darauf, wie oben beschrieben, isoliert und gereinigt. Ausbeute 0,17 g (19,9% d. Th.).

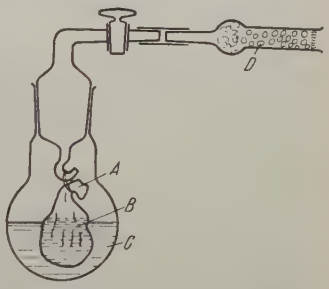


Abb. 2. Anordnung zur Diasolyse.
A: Gummibeutel.
B: Lösung von NCA in Essigester.
C: Lösung (Suspension) von Natriumsalz in Aceton.
D. Chlorcalziumrohr.

e) IV. Darstellung des Dipeptides nach Bailey.

Eine Lösung von 1,0 g NCA in 8 ml Tetrahydrofuran wurde auf — 60° gekühlt und in zwei Portionen zu einer ebenfalls auf — 60° gekühlten Lösung von 1,0 g Phenylalaninäthylester und 1,35 Methyl-di-n-octylamin gegeben. Nach 5 Stdn. bei — 60° haben wir auf Zimmertemp. erwärmt, das Lösungsmittel im Vak. abgedampft, das Amin mit Petroläther entfernt und den zähglasigen Rückstand wie unter e I beschrieben weiter aufgearbeitet. Dabei erhielten wird 0,63 g Dipeptid (38% d. Th.).

Tripeptidsynthesen.

a) Azlactonverfahren.

DL-Phenylalanyl-DL-phenylalaninäthylester-Chlorhydrat.

6 g V, (vgl. S. 680) in 80 ml abs. Äthanol gelöst, sättigten wir in der Kälte mit HCl-Gas, anschließend erhitzten wir 10 Min. zum Sieden und dampften hierauf den Alkohol im Vak. ab.

Nach 2maligem Umlösen des Rückstandes aus Äthanol-Äther verblieben 4,5 g (78% d. Th.) an reinem Hydrochlorid. Farblose Nadeln. Schmp. 170 bis 172°.

$C_{20}H_{25}O_3N_2Cl$. Ber. Cl 9,42. Gef. Cl 9,44.

DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanin-äthylester (XIV).

Diesen haben wir in üblicher Weise mit K_2CO_3 aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzt. Zähes, farbloses Öl, das nicht zur Kristallisation zu bringen war. Ausbeute fast quantitativ. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Äther.

N-Acetyl-DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanyl-DL-phenylalanin-äthylester (XV).

3,5 g Dipeptid-äthylester XIV, in 15 ml abs. Chloroform und 1,9 g Azlacton I (1 Mol) in 40 ml abs. Äther wurden, wie beim N-Acetyl-Dipeptidester III beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Aubeute 4,35 g (80% d. Th.). Aus Äthanol-Wasser Nadeln. Schmp. 205 bis 206° (Zers.).

$C_{31}H_{35}O_5N_3$. Ber. C 70,22, H 6,61. Gef. C 69,90, H 6,48.

N-Acetyl-DL-phenylalanyl-DL-phenylalanyl-DL-phenylalanin (XVI).

0,5 g XV in 10 ml Äthanol haben wir mit 6 ml n-NaOH (6 Mol) über Nacht bei Zimmertemp. verseift. Die beim Ansäuern mit n-HCl ausfallende zähschmierige Substanz wurde durch öfteres Umfällen aus Methanol-Wasser gereinigt, konnte aber nur als amorphes Pulver erhalten werden, das sich von 145 bis 155° allmählich zersetzte.

$C_{29}H_{31}O_5N_3$. Ber. Äqu.-Gew. 502. Gef. Äqu.-Gew. 513 (nach *Willstätter*).

DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanyl-DL-phenylalanin (XVII).

1,8 g XV, in 180 ml 4 n-HBr suspendiert, haben wir 20 Min. zum gelinden Sieden erhitzt, nach dem Erkalten von wenig Ungelöstem abgesaugt und das Filtrat im Vak. zur Trockene gedampft. Der bräunlich-schmierige Rückstand wurde in wenig warmen Wasser gelöst, filtriert und mit einer gesättigten Natriumacetatlösung versetzt. Der ausfallende Niederschlag wog nach dem Auskochen mit wenig Wasser 0,15 g (10% d. Th.).

Aus viel 90%igem Äthanol mehrfach umgelöst. Nadeln (mikrokrist.). Schm. 220 bis 222° (Zers.).

$C_{27}H_{29}O_4N_3 \cdot H_2O$. Ber. C 67,86, H 6,54. Gef. C 67,71, H 6,59.
Äqu.-Gew. 477. Äqu.-Gew. 488 *(Willstätter)*.

Nach 14stündigem Trocknen bei 140° und 0,02 Torr über P_2O_5.

Gef. C 68,32, H 6,40. Ber. für $C_{27}H_{29}O_4N_3$. C 70,59, H 6,36.
Äqu.-Gew. 480. Äqu.-Gew. 459.

b) Carbobenzoxyverfahren.

N-Cbzo-DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanyl-DL-phenylalanin-äthylester (XVIII).

4,6 g N-Cbzo-DL-Phenylalaninhydrazid VIII wurden mit 1 g Natriumnitrit, wie beim N-Cbzo-Dipeptidäthylester IX angegeben, diazotiert und die ätherische Lösung des Azides in der Kälte zu einer Lösung von 5,2 g Dipeptidäthylester XIV (1 Mol) in 50 ml abs. Chloroform gegeben. Nach 18stündigem Stehen im Eisschrank hatte sich ein Niederschlag gebildet, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Ausbeute 4,5 g (50% d. Th.).

Zur Reinigung lösten wir in Chloroform, schüttelten mit n-HCl, Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser durch, trockneten über Na_2SO_4, engten

im Vak. ein und fällten mit Äther. Ausbeute 3,8 g. Amorphes Pulver, das sich von 165 bis 170° zersetzt.

$C_{37}H_{39}O_6N_3$. Ber. C 71,46, H 6,32, N 6,79, OC_2H_5 7,24. Gef. C 71,28, H 6,38, N 7,09, OC_2H_5 7,30.

N-Cbzo-DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanyl-DL-phenylalanin (XIX).

2,7 g XVIII, gelöst in 50 ml warmen Äthanol, versetzten wir nach raschem Abkühlen mit 12 ml n-NaOH (3 Mol). Nach 12 Stdn. wurde von ganz wenig Ungelöstem abfiltriert und mit n-HCl eben angesäuert. Die anfängliche Trübung verwandelte sich nach einigem Stehen auf Eis in einen Niederschlag. Dieser wurde zur Reinigung aus viel Äthanol-Wasser mehrmals umgefällt. Ausbeute 1,5 g (60% d. Th.).

Amorphes Pulver, das sich von 180 bis 190° zersetzt. Leicht löslich in Äthanol, Methanol, Essigester und Dioxan. In kaltem Wasser praktisch unlöslich.

$C_{35}H_{35}O_6N_3$. Ber. N 7,08. Gef. N 7,38.

DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanyl-DL-phenylalanin (XVII).

0,47 g XIX wurden in einer Lösung aus 35 ml Methanol, 1 ml Eisessig und 0,5 ml Wasser in Gegenwart von 0,25 g Palladiummohr bei geringem Wasserstoffüberdruck 24 Stdn. geschüttelt. Dabei hatte sich in der Lösung ein Niederschlag abgeschieden, der mit der Mutterlauge vorsichtig vom Katalysator abgegossen wurde.

Abgesaugt und getrocknet wog er 0,106 g. Schm. 216 bis 219° (Zers.).

Aus der Mutterlauge wurden weitere 0,08 g von einem bei 210 bis 215° schmelzenden Produkt erhalten, welches sich papierchromatographisch ebenfalls als Tripeptid erwies, so daß die Gesamtausbeute an rohem Tripeptidhydrat 0,186 g (48% d. Th.) beträgt. Durch 2maliges Umlösen aus 90%igem Äthanol erhielten wir ein reines Produkt. Schmp. 219 bis 220° (Zers.). Mikrokrist. Nadeln.

$C_{27}H_{29}O_4N_3 \cdot 1\,H_2O$. Ber. C 67,86, H 6,54. Gef. C 68,30, H 6,38.
Äqu.-Gew. 477. Äqu.-Gew. 481 *(Willstätter)*.

DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanyl-DL-phenylalanin-äthylester-Chlorhydrat.

0,11 g XVII wurden in 10 ml abs. Äthanol suspendiert und in der Kälte HCl-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 2stündigem Stehen dampften wir den Alkohol im Vak. ab und veresterten nochmals in derselben Weise.

Den Abdampfrückstand lösten wir 3mal aus Äthanol-Äther um. Ausbeute 0,110 g (90% d. Th.). Schmp. 224 bis 227° (Zers.).

$C_{29}H_{33}O_4N_3 \cdot HCl$. Ber. OC_2H_5 8,60, Cl 6,77. Gef. OC_2H_5 8,61, Cl 6,87.

c) I. Umsetzung des NCA mit Dipeptidester XIV in wasserfreiem Essigester.

1,0 g NCA in 13 ml Essigester und 1,7 g XIV (1 Mol) zusammen mit 0,52 g Triäthylamin (1 Mol) in 2,5 ml Essigester wurden, wie beim Dipeptid beschrieben, umgesetzt. Beim Erwärmen war keine CO_2-Entwicklung zu beobachten. Nach dem Aufnehmen des Estergemisches in Äthanol blieben 0,05 g an Diketopiperazin ungelöst. Dieses haben wir abfiltriert, das Filtrat über Nacht mit 10 ml 1 n-NaOH verseift und hierauf mit n/10 HCl neutralisiert. Aus dem ausfallenden Produkt, das 1,12 g wog, konnte durch Umlösen

aus 90%igem Äthanol papierchromatographisch einheitliches Tripeptid gewonnen werden. Das Filtrat der HCl-Fällung wurde im Vak. zur Trockene gedampft und ergab bei der Behandlung mit Äthanol eine weitere Menge an Tripeptid. Gesamtausbeute 0,22 g (8,8% d. Th.).

c) II. Umsetzung des NCA mit dem Na-Salz des Dipeptides.

1,0 g NCA in 18 ml Essigester und das Na-Salz aus 1,6 g Dipeptid (1 Mol) in 18 ml Wasser wurden, wie beim Dipeptid beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet und lieferten 0,30 g (12% d. Th.) an papierchromatographisch einheitlichem Tripeptid.

c) III. Diasolyse.

0,5 NCA in 7 ml Essigester und das Na-Salz aus 0,92 g Dipeptid-dihydrat (1 Mol) in 40 ml Aceton haben wir in analoger Weise, wie beim Dipeptid, zur Reaktion gebracht. Aus 0,82 g Substanz, die bei der Fällung mit Essigsäure anfielen, konnten wir 0,21 g reines Tripeptid (17% d. Th.) isolieren.

c) IV. Tripeptidsynthese nach Bailey.

Die Synthese von XVII wurde beim Versuch 1 durch Umsatz des NCA mit der molaren Menge Dipeptidester, beim Versuch 2 durch 2maligen Umsatz von DL-Phenylalaninäthylester mit NCA erreicht. Die Reaktionsbedingungen und Methoden der Aufarbeitung glichen denen beim Dipeptid (unter e IV) beschrieben.

Die näheren Angaben sind aus der Tabelle 6 zu entnehmen.

Tabelle 6.

Versuch Nr.	Ausgangsprodukte					Reaktionsprodukte			
	NCA g	in ml Tetrahydrofuran	Ester (E) g	Amin (A) g	E + A in ml Tetrahydrofuran	Polymere g	HCl-Fällung g	Tripeptid g	Ausbeute %
1	1,0	9	1,8	1,35	8	—	1,5	0,39	16
2	1,0	8	0,5	0,67	8	0,15	1,3	0,30[16]	13

Die Mikro-C,H-Analysen und Halogenbestimmungen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium des II. Chem. Institutes durchgeführt.

[16] Außerdem erhielten wir in diesem Fall 0,26 g reines Dipeptid (16% d.Th.).

Der Einfluß des Porenvolumens von ferromagnetischen Sinterkörpern auf die magnetischen Meßgrößen.

Von
K. Torkar.

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Graz
und dem Forschungslaboratorium des Metallwerkes Plansee, Reutte, Tirol.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

1. Problemstellung.

Ein Sinterkörper aus einer Komponente ist charakterisierbar durch seine Struktur, das heißt durch die Angabe der Zahl, Größe, Gestalt und gegenseitigen Lage der Pulverteilchen, aus denen er aufgebaut ist, bzw. durch die entsprechende Angabe über die Porenverhältnisse. Es ist das Ziel der pulvermetallurgischen Forschung, bei Kenntnis der Struktur eines Sinterkörpers alle seine Eigenschaften vorhersagen zu können. Im allgemeinen würde es auch genügen, bei Kenntnis einer oder einiger weniger Eigenschaften alle anderen Eigenschaften voraussagen zu können. Aus der einen oder den wenigen gemessenen Eigenschaften sollten dann Rückschlüsse auf die Struktur möglich sein.

Die vorliegende Abhandlung stellt einen ersten Versuch dar, dieses Ziel für die magnetischen Eigenschaften von Sinterkörpern, die aus einem ferromagnetischen Stoff bestehen (z. B. Eisen), zu erreichen. Als Ausgangspunkte für unsere Überlegungen bieten sich einerseits die Theorie der bezogenen Eigenschaften, von *G. F. Hüttig* (die sogenannte „Beta"-Theorie) und anderseits die Mischkörpertheorie an.

2. Die Theorie der bezogenen Eigenschaften.

Die „Theorie der bezogenen Eigenschaften" bietet die Möglichkeit, *verschiedene Eigenschaften*, die an einem Sinterkörper gemessen werden, dadurch miteinander zu vergleichen, daß nicht die Eigenschaftswerte

selbst, sondern die auf den kompakten Stoff bezogenen Eigenschaftswerte als sogenannte „Beta"-Werte in Relation gesetzt werden. Der Beta-Wert einer bestimmten Eigenschaft β_E ist definiert durch

$$\beta_E = \frac{E}{E_k}.$$

E bedeutet den am Sinterkörper gemessenen Eigenschaftswert, E_k den entsprechenden Eigenschaftswert des Stoffes, aus dem der Sinterkörper aufgebaut ist, aber im kompakten Zustande.

Es ist dadurch möglich, alle Eigenschaften unmittelbar miteinander zu vergleichen, wenn sie nur im leeren Raum den Wert Null und im kompakten Stoff einen definierten endlichen Wert haben.

Führt man außerdem den entsprechenden Beta-Wert der Dichte β_D ein (= Raumerfüllungsgrad, entsprechend der Konzentration bei Lösungen), so ergibt sich die Möglichkeit, auch die Eigenschaften *verschiedener Stoffe* miteinander zu vergleichen. Die graphische Darstellung dieser Verhältnisse erfolgt am besten im „Beta-Diagramm", wo als Abszisse der Raumerfüllungsgrad β_D und als Ordinate die Beta-Werte der verschiedenen Eigenschaften aufgetragen werden.

Wesentlich für die Sinterkörper ist, daß eine bestimmte Eigenschaft durch Angabe des Raumerfüllungsgrades nicht eindeutig festgelegt ist — wie etwa durch Angabe der Konzentration die Eigenschaften einer Lösung bestimmt sind —, sondern daß die Eigenschaft noch durch die *Struktur* des Sinterkörpers maßgeblich beeinflußt wird. Eine bestimmte Eigenschaft ist also im Beta-Diagramm nicht durch eine Kurve festgelegt, sondern liegt, je nach der Struktur des Sinterkörpers, innerhalb eines sogenannten Eigenschaftsfeldes.

Eine eingehende Behandlung dieser Theorie findet sich bei *G. F. Hüttig* und *K. Torkar*[1] und bei *G. F. Hüttig, K. Adlassnig* und *O. Foglar*[2], so daß in diesem Zusammenhang dieser kurze Abriß genügen kann.

3. Die Mischkörpertheorie.

Ein Mischkörper ist ein Körper, der aus zwei Komponenten besteht, die sich gegenseitig weder lösen, noch chemisch verbinden, sondern bei dem die Komponenten in voneinander scharf getrennten Bezirken bestimmter geometrischer Form und gegenseitiger Lage vorliegen. Die Eigenschaften eines solchen Mischkörpers sind in der Mehrzahl von seiner Struktur abhängig. Es war insbesondere die elektrische Leitfähigkeit, deren Abhängigkeit von der Struktur bereits ausführlich untersucht wurde *(R. Gans, H. C. Burger, K. Lichtenecker)*. Für unsere Zwecke

[1] Kolloid-Z. **115**, 24 (1949).

[2] *G. F. Hüttig, K. Adlassnig* und *O. Foglar*, The Physics of Powder Metallurgy, *W. E. Kingston*, S. 180. New York: McGraw-Hill Book Comp., Inc. 1951.

erscheint die Darstellung von *W. Doebke*[3] am meisten geeignet. Betrachtet man einen Mischkörper aus zwei elektrisch leitenden Komponenten M_0 und M_1 mit den spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten l_0 und l_1, so kann die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Mischkörpers nicht beliebige Werte annehmen, sondern sie kommt zwischen zwei Grenzen zu liegen, die im Ersatzschaltbild so zum Ausdruck kommen, daß die eine Grenze durch ideale Hintereinanderschaltung, die andere durch ideale Parallelschaltung der zu einem Stück zusammengefaßten Komponenten gegeben ist. Die Realitäten müssen dazwischen liegen. *W. Doebke* bringt dies durch Einführung einer „*Lagerungskonstanten*", die wir hier mit k bezeichnen wollen, zum Ausdruck. Diese Lagerungskonstante ist von der Struktur des Körpers abhängig und liegt zwischen $k = 0$ (ideale Serienschaltung) und $k = \infty$ (ideale Parallelschaltung). Die Leitfähigkeit des Mischkörpers stellt *W. Doebke* durch folgende Funktion dar:

$$l = l_0 \cdot \frac{l_1 (1 + 2k) - 2k\vartheta (l_1 - l_0)}{l_0 (1 + 2k) + \vartheta (l_1 - l_0)}, \tag{1}$$

wobei ϑ der Raumanteil der Komponente M_0 ist, in der M_1 eingebettet liegt.

$k = 1$ entspricht einer allseitig gleichmäßigen Orientierung; die *Doebke*sche Formel geht dann in andere bekannte Leitfähigkeitsformeln über.

Nach dieser Betrachtungsweise ist das k einerseits abhängig von der Form der Poren. Man kann durch rechnerische Überlegungen an Modellen zeigen, daß die Größe des k mit der Abplattung der Poren (Achsenverhältnis bei Poren in Form von Rotationsellipsoiden) symbat geht. Bei blättchenförmigen Poren (quer zur Stromrichtung) ist $k < 1$, bei nadelförmigen (in der Stromrichtung) ist $k > 1$, würfelförmigen Poren entspricht $k \approx 1$, kugelförmigen $k \approx 0{,}3$ usw. Außerdem wird, wie diese Rechnungen ebenso zeigen, k von der gegenseitigen Lage der Poren beeinflußt. $k = 1$ entspricht, wie schon erwähnt, einer isotropen Verteilung. Diesem Wert wird naturgemäß ein Sinterkörper bei langer und hoher Sinterung zustreben.

Das Ergebnis dieser Berechnungen für würfel- und kugelförmige Poren läßt sich vereinfacht durch die Beziehung darstellen:

$$\beta_L = K \cdot (1 - \alpha^{2/3}). \tag{2}$$

$K_{\text{Würfel}} \approx 1{,}1,$

$K_{\text{Kugel}} \approx 0{,}85,$

$\alpha =$ Volumsanteil der Poren $= 1 - \beta_D.$

[3] Z. techn. Physik **11**, 12 (1930).

4. Anwendung auf Sinterkörper.

Da ein Sinterkörper als ein Zweistoffsystem (z. B. Eisen—Luft) aufgefaßt werden kann, muß Formel (1) auch dafür anwendbar sein. Es ist dann $l_1 = 0$ zu setzen und $\vartheta = \beta_D$. Es ergibt sich daher

$$l = l_0 \cdot \frac{2\,k\,\beta_D}{1 + 2\,k - \beta_D}$$

oder, da $l/l_0 = \beta_L$ (β_L = = Beta-Wert der elektrischen Leitfähigkeit),

$$\beta_L = \frac{2\,k\,\beta_D}{1 + 2\,k - \beta_D}. \qquad (3)$$

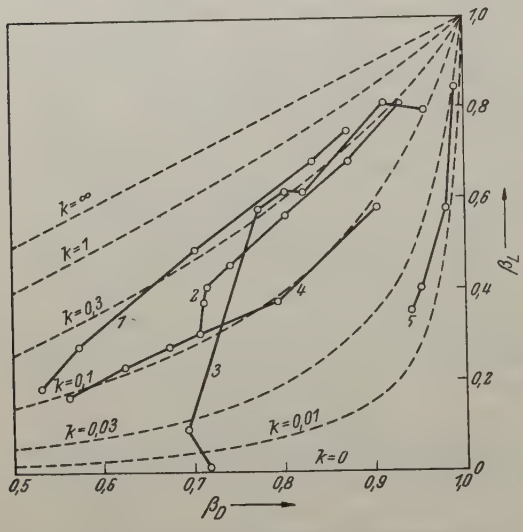


Abb. 1. Beta-Werte der elektrischen Leitfähigkeit im k-Netz nach *Doebke*.
Kurve 1: *Kupfer*, Preßdruck 0,7 t/cm², Sintertemperaturen zwischen 600 bis 970° C (*K. Adlassnig* und *O. Foglar*).
Kurve 2: *Nickel*, Preßdruck 4 t/cm², Sintertemperaturen zwischen 300 bis 1300° C (*G. Grube* und *H. Schlecht*).
Kurve 3: *Eisen*, Preßdruck 4 t/cm², Sintertemperaturen zwischen 20 bis 1300° C (*F. Schückher*).
Kurve 4: *Nickel*, ungepreßt, Sintertemperaturen zwischen 20 bis 1050° C (*W. Gerlach*).
Kurve 5: *Kupfer*, Preßdruck 15 t, heiß gepreßt, Preßtemperaturen zwischen 20 bis 600° C (*W. Trzebiatowski*).

Durch die Grenzen $k = 0$ und $k = \infty$ ist eine Abgrenzung des Eigenschaftsfeldes der elektrischen Leitfähigkeit erreicht. In Abb. 1 ist der Verlauf der Leitfähigkeit für verschiedene k-Werte sowie Meßergebnisse verschiedener Autoren eingezeichnet. Die Kurven 1 bis 4 sind Isobaren (Preßlinge mit einem bestimmten Preßdruck auf verschieden hohe Temperaturen gesintert), Kurve 5 zeigt den Verlauf einer Heißpressung. Man beobachtet bei den Isobaren (mit Ausnahme der Kurve 4: ungepreßt!) zunächst einen Anstieg des k-Wertes, während der weitere Verlauf sich einer k-Kurve anschließt. Die Identität mit einer k-Kurve wird erreicht nach Sintern auf Temperaturen, bei denen eine merkliche Gitterdiffusion zu erwarten ist (z. B. bei Eisen ab 700° C). Von da ab ändert sich die Struktur des Preßlings nicht mehr wesentlich, während bis zu dieser Temperatur besonders durch das Abrunden der Poren und merkliche Änderung der Brückengüte und -breite zwischen den Teilchen eine wesentliche Änderung der Struktur erfolgt. Die Unregelmäßigkeiten bei der Kurve 3 sind durch die Umwandlungserscheinungen und durch Aufkohlung bei 1300° C im Kohleschiffchen (Abfall des letzten Meßpunktes) bedingt.

In Abb. 2 sind die Werte der elektrischen Leitfähigkeit von denjenigen Proben eingetragen, von denen auch die magnetischen Eigenschaften bestimmt wurden (vgl. Abb. 5 und 7). In Abb. 2 sind die Isothermen für 500, 750, 850, 1100 und 1300° C eingezeichnet, während in Abb. 1, Kurve 3, eine der Isobaren (Preßdruck 4 t/cm²) dargestellt ist. Die Isothermen in Abb. 2 gestatten einen unmittelbaren Vergleich mit den magnetischen Messungen in Abb. 5. Für die Erklärung des Verlaufes dieser Kurven gilt ebenfalls das vorhin Gesagte. Die beobachteten Unregelmäßigkeiten der Isobaren zwischen 850 und 950° (Umwandlungspunkt) zeigen sich hier in den kleinen Höhenunterschieden der Isothermen.

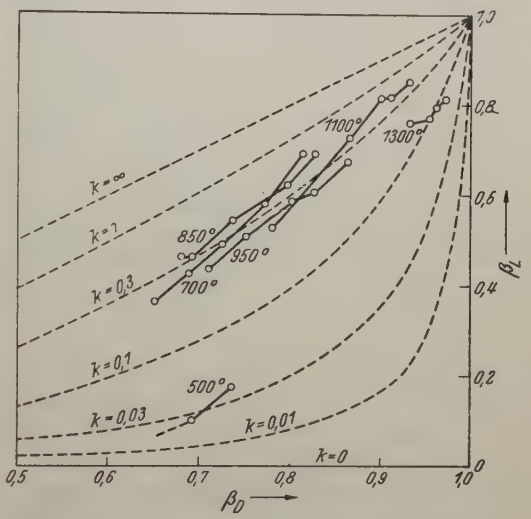


Abb. 2. Beta-Werte der elektrischen Leitfähigkeit im k-Netz nach *Doebke*. Preßlinge aus Carbonyleisenpulver, 16 Stdn. gesintert bei 500, 700, 850, 950, 1100 und 1300° C, Preßdruck: 0,5, 2, 3, 4 und 6 t/cm², Isothermen, gemessen von *F. Schückher*.

5. Die Anwendung auf magnetische Meßgrößen.

a) Die Permeabilität.

Nachdem sich diese neue Darstellungsart bei der elektrischen Leitfähigkeit bewährt hat, wird versucht, sie auch auf magnetische Meßgrößen zu übertragen. Der Anschlußpunkt ergibt sich zwangsläufig: die spezifische elektrische Leitfähigkeit ist — zunächst formal — gleichwertig mit der spezifischen magnetischen Leitfähigkeit, also der (statischen) Permeabilität μ. Dieselbe Gleichsetzung hat auch *W. Doebke* vorgenommen und mit seiner Formel die Permeabilitäten von Massekernen gut wiedergeben können. Ebenso hat *E. Flegler*[4] für die Permeabilität von Mischkörpern — auf einem anderen Wege — eine Beziehung für würfelförmige Isolierbereiche aufgestellt, die in unserer Schreibweise und auf Sinterkörper bezogen lautet:

$$\beta_\mu = 1 - \alpha^{2/3}.$$

Diese weitgehende Analogie mit unserer Formel (2) ermutigt ebenfalls zur Gleichsetzung:

[4] Private Mitteilung.

$$\underline{\beta_L = \beta_\mu}.$$

Daraus folgt

$$\beta_\mu = \frac{2\,k\,\beta_D}{1 + 2\,k - \beta_D} \tag{4}$$

eine Gleichsetzung, die nur im Beta-Diagramm durchgeführt werden kann! Zur Überprüfung dieser Beziehung (4) boten sich die Messungen von *R. Steinitz*[5] an. Er hat die Permeabilität von Sinterkörpern aus verschiedenen Eisenpulvern bei steigendem Preßdruck und immer gleicher Sintertemperatur (also Isothermen) gemessen. Als Vergleichswert (Eigenschaft des kompakten Zustandes) kann bei unseren Überlegungen aber nicht z. B. die Permeabilität von Armco-Eisen genommen werden, denn der Vergleichswert ist definitionsgemäß der Wert, den das Pulverteilchen selbst — gleichsam im vergrößerten Zustande — hat und nicht irgendein anderes geschmolzenes Material mit einem anderen Reinheitsgrad usw. Der Vergleichswert wird am ehesten richtig erhalten, wenn man eine Reihe von Meßpunkten mit zunehmender Dichte bis zum Wert $\beta_D = 1$ extrapoliert. Das Ergebnis der auf diese Art ausgewerteten Messungen von *R. Steinitz* zeigt Abb. 3.

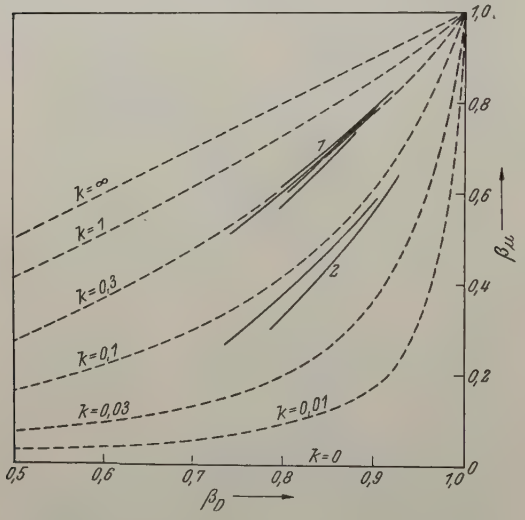


Abb. 3. Permeabilitäten (μ_{max}) von Sinterkörpern aus verschiedenen Eisenpulvern, Preßdruck zwischen 10 bis 50 t. s. i.
Kurven 1: Sintertemperatur 1250° C, Sinterdauer 24 Stdn.
Kurven 2: Sintertemperatur 1150° C, Sinterdauer 1 Std., gemessen von *R. Steinitz*.

Abb. 3 zeigt deutlich die von *R. Steinitz* angeführte Vermutung, daß die nur 1 Std. gesinterten Proben (Kurven 2) noch abgeplattete (deformierte) Poren haben ($k \approx 0{,}1$), während die 24 Stdn. gesinterten Proben (Kurven 1) bereits kugelförmige Poren aufweisen ($k \approx 0{,}3$). Nach diesen Überlegungen aber haben — im Gegensatz zu *R. Steinitz* — *alle* lang gesinterten Proben bereits ungefähre Kugelgestalt.

Ebenfalls in Übereinstimmung mit unseren Vorstellungen steht die

[5] J. appl. Physics **20**, 712 (1949).

von *D. Polder* und *J. H. van Santen*[6] abgeleitete Grenzkurve für scheibchenförmige Poren, die identisch mit der k-Kurve $k = 0{,}02$ liegt, wobei allerdings nach unseren Überlegungen kein Grund für eine Grenze gegeben scheint.

b) Der innere Entmagnetisierungsfaktor.

Der innere Entmagnetisierungsfaktor N_i ist eine Größe, die maßgeblich von der Größe, Gestalt und Lagerung der Poren abhängig ist, so daß auch ein Zusammenhang mit der Lagerungskonstanten sehr wahrscheinlich erscheint. Dieser Zusammenhang läßt sich leicht aus der Formel (4) und den Beziehungen

$$\varkappa = \frac{\varkappa_a}{1 + \varkappa_a N_i}$$

und

$$\mu = 1 + 4\pi\varkappa \approx 4\pi\varkappa$$

berechnen. Es folgt

$$N_i \cdot \mu_a = 4\pi \cdot \left(\frac{1}{\beta_\mu} - 1\right) \quad (5)$$

bzw.

$$N_i \cdot \mu_a = 4\pi \cdot \left(\frac{1 + 2k - \beta_D}{2k\,\beta_D} - 1\right)$$

(μ_a = Anfangspermeabilität des kompakten Eisens). Diese Beziehung konnte nicht überprüft werden, da hier die N_i-Werte nicht gemessen werden konnten. Es war jedoch eine Abschätzung der Größe von N_i auf Grund der anderen gemessenen Größen möglich. Abb. 4 zeigt das k-Netz für das Produkt $N_i \cdot \mu_a$ (eine Eintragung in das Beta-Diagramm ist in diesem Falle nicht möglich) und die abgeschätzten Werte für Preßlinge aus Eisenpulver. Die zugehörigen Werte der elektrischen Leitfähigkeit liegen in denselben k-Bereichen wie die Punkte in Abb. 4.

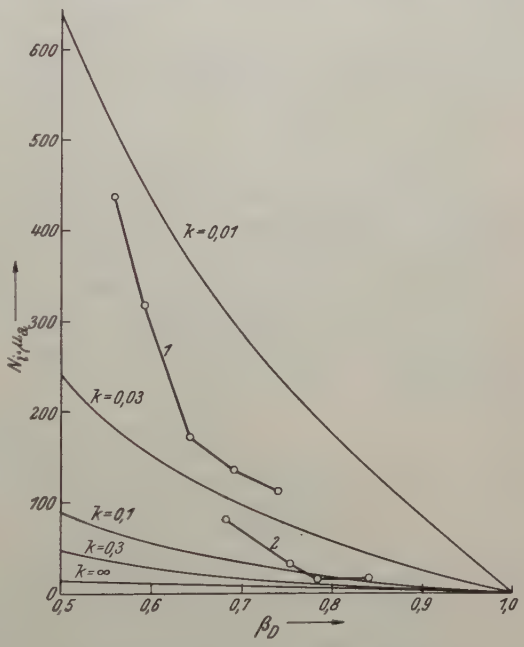


Abb. 4. k-Netz für das Produkt $Ni \cdot \mu_a$.
Kurve 1: Preßlinge aus Carbonyleisenpulver, Preßdruck 0,5 bis 6 t/cm², Sintertemperatur 500° C.
Kurve 2: Preßlinge aus Elektrolyteisenpulver, Preßdruck 2 bis 6 t/cm², Sintertemperatur 500° C.
Das Produkt $N_i \cdot \mu_a$ ist abgeschätzt nach Messungen von *K. Torkar*.

Eine Überprüfung dieser Beziehung erscheint äußerst wünschenswert,

[6] Physica 12, 257 (1946).

da sich bei Übereinstimmung mit dem Experiment daraus unter anderem auch eine Möglichkeit einer einfachen Bestimmung von N_i ergeben könnte.

c) Die Sättigungsmagnetisierung.

Die Sättigungsmagnetisierung J_s ist bekanntlich eine skalare Größe, das heißt die spezifische Sättigung $= J_s/D$ (D = Dichte) ist eine Konstante. Im Beta-Diagramm liegen die Meßpunkte daher auf der Diagonale

$$\beta_S = \beta_D = 1 - \alpha$$

(β_S = Beta-Wert der Sättigung), was auch durch das Experiment bestätigt wurde.

d) Die Remanenz.

Die Meßergebnisse der Remanenz zeigen im Beta-Diagramm einen der elektrischen Leitfähigkeit sehr ähnlichen Verlauf, so daß auch hier eine Beziehung zur Lagerungskonstante vermutet wird. Zum Zwecke einer Ableitung einer solchen wollen wir zunächst den Verlauf der Hysteresisschleife im II. Quadranten formal betrachten. Nimmt man diesen Verlauf als geradlinig an, so ergibt sich aus den geometrischen Verhältnissen

$$N_i = H_c \cdot \left(\frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_w}\right).$$

R_s = scheinbare (gemessene) Remanenz,

R_w = wahre Remanenz,

H_c = Koerzitivkraft.

Man kann aber die Krümmung der Hysteresiskurve durch Einführung einer Konstanten K in obige Gleichung zum Ausdruck bringen:

$$N_i = H_c \cdot \left(\frac{1}{R_s} - \frac{K}{R_w}\right). \tag{6}$$

K ist von der Stärke der Krümmung abhängig und liegt zwischen 0 und 1. $K = 1$ entspricht einem geraden Verlauf, $K = 0$ einer Rechteckschleife. Die wirklichen Werte liegen meist bei $K = 0{,}7$ bis $0{,}9$. Gl. (6) kann daher, obwohl rein formal abgeleitet, alle möglichen in Betracht kommenden Hysteresisschleifen *näherungsweise* beschreiben. Die Krümmung ist aber sicherlich zu einem Großteil auch davon abhängig, wie hoch der Sättigungswert liegt. Bei einer hohen Sättigung und kleinen Koerzitivkraft (wie es hier in Betracht kommt) wird die Krümmung kleiner sein als im umgekehrten Fall. Dieser Zusammenhang läßt sich approximativ darstellen durch die Beziehung

$$K \approx \beta_S$$

(β_S = Beta-Wert der Sättigung). Anderseits gilt ebenfalls näherungsweise

$$H_c/R_w \approx 1/\varkappa_0$$

($\varkappa_0$ = Suszeptibilität des kompakten Eisens), so daß aus den Gl. (5) und (6) erhalten wird:

$$\beta_R \approx \frac{\beta_\mu}{1 - \alpha \cdot \beta_\mu}$$

(β_R = Beta-Wert der Remanenz) bzw.

$$\beta_R \approx \frac{2\,k\,\beta_D}{1 + 2\,k\,(1 - \beta_D + \beta_D^2) - \beta_D}. \tag{7}$$

Da diese Ableitung ohnehin nur eine Näherung darstellen kann, kann man auch den Klammerausdruck im Nenner der letzten Gleichung durch den Mittelwert 0,8 ersetzen, wonach dann folgt

$$\beta_R \approx \frac{2\,k\,\beta_D}{1 + 1{,}6\,k - \beta_D}. \tag{8}$$

Diese Gleichung läßt die Ähnlichkeit mit der elektrischen Leitfähigkeit erkennen.

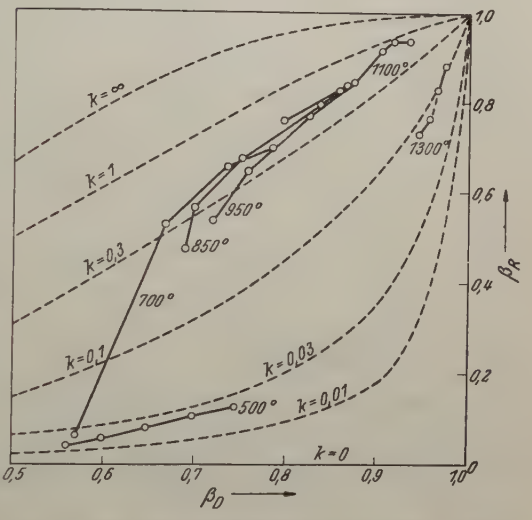


Abb. 5. Beta-Werte der Remanenz im k-Netz nach *Doebke*. Preßlinge aus Carbonyleisenpulver, 16 Stdn. gesintert bei 500, 700, 850, 950, 1100 und 1300° C, Preßdruck: 0,5, 2, 3, 4 und 6 t/cm², Isothermen, gemessen von *K. Torkar*.

In Abb. 5 sind die zur Remanenz gehörigen k-Kurven nach Gl. (7) eingezeichnet und außerdem die Meßergebnisse, die wir an Preßlingen aus Carbonyleisenpulver erhalten haben. Zahlenmäßig liegen die Beta-Werte der Remanenz über den β_L-Werten, aber die einander entsprechenden Punkte liegen bei denselben k-Werten, also die ab 700° C gesinterten Proben bei $k = 0{,}3$ (kugelförmige Poren) bzw. zwischen $k = 0{,}3$ und $k = 1$. Auch die Werte der auf 500° C gesinterten Proben liegen in identischen k-Bereichen. Ebenso zeigen die auf 1300° C gesinterten Proben einen ähnlichen Abfall wie bei der elektrischen Leitfähigkeit (hervorgerufen durch eine analytisch nachgewiesene Aufkohlung). Nur die Preßlinge selbst zeigen bei Remanenz und elektrischer Leitfähigkeit verschiedene Werte, was der durch das Pressen hervorgerufenen Anisotropie der Spannungsverteilungen zugeschrieben wird, die wohl die

Remanenz, aber nicht die elektrische Leitfähigkeit beeinflußt; in der Rechnung kommt dies jedoch nicht zum Ausdruck.

Zum Vergleich sind außerdem die von *R. Steinitz*[5] gemessenen Remanenzwerte — nach denselben Gesichtspunkten ausgewertet wie bei der Permeabilität — in Abb. 6 eingezeichnet. Es sind dies die identischen Proben, an denen auch die Permeabilität laut Abb. 3 gemessen wurde. Auch diese Kurven liegen — obwohl zahlenmäßig etwas höher — bei den gleichen k-Bereichen wie die Punkte der Permeabilität nach Abb. 3. Es ergeben sich somit daraus dieselben Gesichtspunkte.

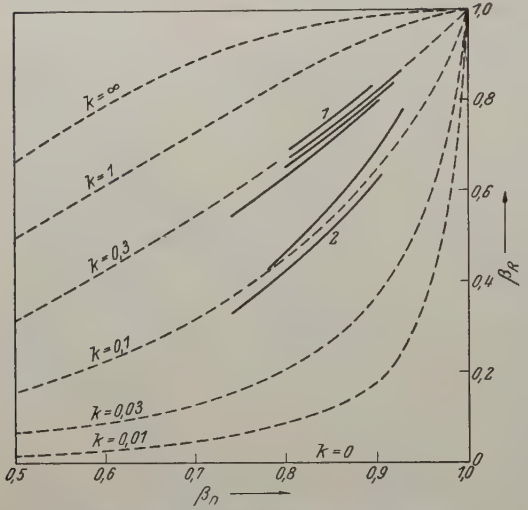


Abb. 6. Remanenz von Sinterkörpern aus verschiedenen Eisenpulvern, Preßdruck zwischen 10 bis 50 t. s. i.
Kurven 1: Sintertemperatur 1250° C, Sinterdauer 24 Stdn.
Kurven 2: Sintertemperatur 1150° C, Sinterdauer 1 Std., gemessen von *R. Steinitz*.

e) Die Koerzitivkraft.

Die Koerzitivkraft ist eine Größe, die mit den bisherigen Gedankengängen nicht in Einklang gebracht werden kann, da sie von der Form der Probe unabhängig sein sollte. Sie ist in erster Reihe abhängig von den inneren Spannungen, aber gerade diesen Einfluß wollen und können wir auch bei Sinterkörpern (nicht bei den Preßlingen selbst!) ausschalten. Trotzdem bietet sich in der Fremdkörpertheorie von *M. Kersten*[7] eine Möglichkeit, einen Einfluß der Poren (als unmagnetische Einschlüsse) vorauszusagen. Die *Kersten*schen Beziehungen lauten — in unserer Bezeichnungsart — für kugelförmige Poren bei Sinterkörpern aus Eisen:

$$H_c = 2{,}4 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\alpha^{2/3}}{d} \tag{9a}$$

bzw. da

$$\alpha = \frac{\pi}{6} \cdot \left(\frac{d}{s}\right)^3$$

$$H_c = 2{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\alpha^{1/3}}{s} \tag{9b}$$

[7] *M. Kersten*, Grundlagen einer Theorie der ferromagnetischen Hysterese nnd der Koerzitivkraft. Leipzig: Verlag von S. Hirzel. 1944.

(d = Durchmesser der Poren, s = Zentralabstand der Poren). In Abb. 7 sind unsere Meßergebnisse für die Koerzitivkraft eingetragen, gemessen an denselben Proben, an denen auch die Remanenz (Abb. 5) gemessen wurde.

Die Gl. (9) haben sich ab der Sintertemperatur von 700° C bestätigt. Die bei 500° C gesinterten Proben und die Preßlinge liegen wesentlich höher. Für Preßlinge sind die *Kerstens*chen Formeln ohnehin nicht anwendbar

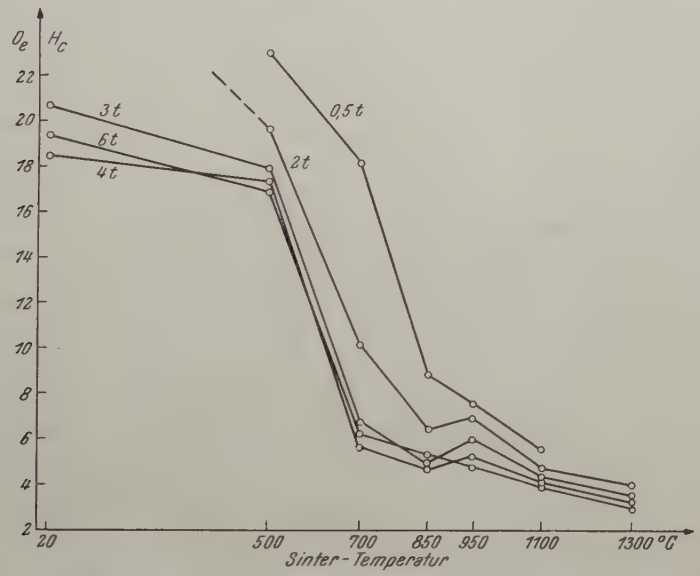


Abb. 7. Koerzitivkraft von Sinterkörpern aus Carbonyleisenpulver, aufgetragen gegen die Sintertemperatur; Sinterdauer 16 Stdn., gemessen von *K. Torkar*.

(Spannungen). Eine Erklärung, warum die 500°-Sinterlinge aber relativ hoch liegen, scheint durch die *Néel*sche Theorie der Koerzitivkraft gegeben.

L. Néel[8] nimmt an, daß die Poren nicht nur durch ihr bloßes Vorhandensein im Sinne *Kerstens* wirken (Änderung der Fläche der *Bloch*schen Wand bei gleichbleibender Wandenergie γ), sondern daß durch die Poren auch innere entmagnetisierende Felder (Streufelder) hervorgerufen werden, die die Koerzitivkraft beeinflussen. Nach seiner Theorie müßte für Sinterkörper aus Eisen gelten:

$$H_c = 360 \cdot \alpha. \qquad (10)$$

Diese Beziehung hat sich für unsere Sinterkörper nicht bestätigt, wohl aber dürfte es dem Einfluß der Streufelder zuzuschreiben sein, daß

[8] C. R. Acad. Sci. Paris **223**, 141, 198 (1946).

die 500°-Sinterlinge — bei denen sich Spannungen schon ausgeglichen haben müssen — so hoch liegen, denn gerade diese Proben (und die Preßlinge) haben einen verhältnismäßig hohen Entmagnetisierungsfaktor N_i.

Es läßt sich also, besonders bei höher gesinterten Proben, auch die Koerzitivkraft aus den Porenverhältnissen voraussagen, wobei allerdings einschränkend bemerkt werden muß, daß zu kleine Poren (unter 0,1 μ) oder zu große Poren (über 10 μ) die Koerzitivkraft nicht mehr wesentlich beeinflussen, so daß solche Aussagen nur in günstig gelagerten Fällen möglich sind. Dementsprechend ist in solchen Fällen, ausgehend von der gemessenen Koerzitivkraft, auch eine Analyse der magnetisch wirksamen Poren möglich.

Experimenteller Teil.

Zur experimentellen Unterstützung der hier entwickelten Theorie wurden an Sinterkörpern aus Carbonyl- und Elektrolyteisenpulver magnetische Eigenschaften gemessen und an denselben Proben auch die elektrische Leitfähigkeit und die Schallgeschwindigkeit (Elastizitätsmodul) bestimmt (vgl. hierzu *F. Schückher*[9]). Das verwendete Carbonyleisenpulver hatte eine durchschnittliche Größe von 2,5 μ, das Elektrolyteisenpulver war uneinheitlicher, aber immer unter 60 μ. Der Kohlenstoffgehalt der gesinterten Proben war gering (0,05 bis 0,07%); die auf 1300° gesinterten Proben hingegen wiesen einen Kohlenstoffgehalt von 0,34% auf. Diese Aufkohlung ist vermutlich durch die verwendeten Kohleschiffchen bedingt (CO-Atmosphäre) und erfolgte, den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit nach zu schließen, vorwiegend an den Korngrenzen.

Das Pressen erfolgte in einer hydraulischen Presse mit folgenden Drucken: Carbonyleisenpulver 0,5, 2, 3, 4 und 6 t/cm²; Elektrolyteisenpulver 1, 2, 3, 4 und 6 t/cm² zu Stäbchen von zirka $4 \times 4 \times 60$ mm. Von diesen Preßlingen wurden jeweils 10 Parallelproben auf die Sintertemperaturen 500, 700, 850, 950, 1100 und 1300° C gebracht und in einer Wasserstoffatmosphäre 16 Stdn. in einem molybdänbeheizten Durchsatzofen gesintert. Fünf Parallelproben wurden dann für die magnetischen Messungen und fünf zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit, Schallgeschwindigkeit und der Dichte verwendet.

Die Herstellung der Proben sowie die Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der Schallgeschwindigkeit erfolgte im Metallwerk Plansee, Reutte, Tirol. Von den magnetischen Größen wurde die Remanenz und die Sättigungsmagnetisierung bei den Edelstahlwerken Gebr. Böhler, Kapfenberg, mit einem Siemens-Spannungsmesserjoch bestimmt, während die Koerzitivkraft im magnetischen Laboratorium der Institute für Anorganische und Physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Graz mit einem Koerzimeter von *H. Neumann* (nach dem Prinzip der Kraftlinienbrechung) gemessen wurde. Es bestand bis jetzt noch nicht die Möglichkeit, an diesen Proben auch die Permeabilität und den inneren Entmagnetisierungsfaktor zu bestimmen. Die Permeabilitätsmessungen sollen jedoch nachgetragen werden.

Die Ergebnisse der Sättigungsmagnetisierung sind hier in den Einzelheiten nicht wiedergegeben. Die Werte liegen in der Darstellung des Beta-Diagramms auf der Diagonale, wie es auch erwartet wurde. Die beob-

[9] Dissertation, Universität Graz (1951).

achteten Werte der elektrischen Leitfähigkeit, der Remanenz und der Koerzitivkraft sind — ebenfalls in der Beta-Darstellung — in den Abb. 2, 5 und 7 wiedergegeben. Die Messungen an den Sinterkörpern aus Elektrolyteisenpulver sind besonders für die Sintertemperaturen über 700° den Werten für das Carbonyleisenpulver weitgehend ähnlich. Sie werden hier im einzelnen nicht wiedergegeben, da sich keine weiteren Anhaltspunkte daraus ergeben.

Zusammenfassung.

Unter Zugrundelegung der Theorie der bezogenen Eigenschaften einerseits und der Mischkörpertheorie von *W. Doebke* andrerseits wurde versucht, die magnetischen Eigenschaften von Sinterkörpern aus einem ferromagnetischen Stoff aus der Struktur des Sinterkörpers abzuleiten. Die dabei maßgebliche Größe ist die Lagerungskonstante k, die ein Charakteristikum der Struktur darstellt und bei deren Kenntnis die betrachteten Eigenschaften, wie elektrische Leitfähigkeit, Permeabilität, innerer Entmagnetisierungsfaktor und Remanenz — letztere näherungsweise — abgeleitet werden können. Ebenso sind Aussagen über die Sättigungsmagnetisierung und in günstigen Fällen über die Koerzitivkraft möglich. Ein Großteil der Ergebnisse konnte durch Messungen von *R. Steinitz* und eigene Messungen überprüft werden.

Wir möchten nicht versäumen auch an dieser Stelle Herrn Generaldirektor *Kurt Konrad Tanzer*, Graz, für die werktätige Unterstützung bei der Einrichtung unseres magnetochemischen Laboratoriums den wärmsten Dank auszusprechen.

Darstellung von Deuterothiophenen durch Wasserstoffaustausch.

Von

H. Schreiner.

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 16. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Einleitung.

Die Darstellung von Deuteriumverbindungen des Thiophens, insbesondere des Tetradeuterothiophens, ist für die Strukturaufklärung dieses heterocyclischen fünfgliedrigen Dienringes wichtig. Bei der Substitution des Wasserstoffs im Thiophenmolekül durch Deuterium, das heißt durch Verdoppelung der Masse der Substituenten, wird das Schwingungsspektrum in bestimmter Weise beeinflußt. Die ramanspektroskopische Untersuchung gestattet den Frequenzübergang zu deuten und damit Aussagen über die Molekülstruktur zu machen (vgl. *K. W. F. Kohlrausch* und *H. Schreiner*[1]).

W. Steinkopf und *M. Boetius*[2] beschreiben die Darstellung des Tetradeuterothiophens aus Tetrachlormercurithiophen und Deuteriumchlorid. Für die Zersetzung von $C_4S(HgCl)_4$ wird 18%ige schwere Salzsäure verwendet. Dieser Darstellungsweg wurde mit leichter Salzsäure überprüft und eine Wasserstoffbilanz aufgestellt (vgl. Tabelle 1).

0,25 g HCl, das sind 6,6% und 1,09 g H_2O, das sind 3,3% gehen bei der Rückgewinnung verloren. Wenn z. B. 35 g schweres Wasser zur Verfügung stehen, so können bei dreimaliger Wiederholung der Zersetzungsreaktion mit schwerer Salzsäure 5,8 g Tetradeuterothiophen erhalten werden. Jedoch muß die schwere Salzsäure von 10,26% wieder auf 18% gebracht werden. Die Salzsäure wurde in einer Ganzglas-

[1] Acta phys. Austriaca **1**, 373 (1948).
[2] Liebigs Ann. Chem. **546**, 208 (1941).

apparatur dargestellt (vgl. *A. Smits, G. J. Muller* und *F. A. Kröger*[3]). Das nach diesem Darstellungsverfahren erhaltene Thiophen zeigt sich wegen seiner nachträglich nicht mehr zu beseitigenden Fluoreszenz zur spektroskopischen Verwendung ungeeignet.

Tabelle 1.

Vor dem Versuch	Verbrauch	Nach dem Versuch
40,4 g HCl (18%ig)		35,65 g HCl (10,26%ig)
7,32 g HCl	3,41 g HCl	3,655 g HCl
33,08 g H_2O		31,99 g H_2O

M. Koizumi und *T. Titani*[4] beschreiben einen katalytischen Wasserstoffaustausch zwischen Thiophen und schwerem Wasser bei 150° C mit Platinschwamm, wobei angeblich 2,8 der 4 Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt wurden. Diese Angabe ist fraglich, da der Schluß nur indirekt aus dem verbrauchten schweren Wasser gezogen wird und eine erhebliche Schwefelwasserstoffentwicklung auftrat.

Die Anwendung pyrogener Synthesen ist prinzipiell möglich, indem z. B. Dideuteroacetylen bei 300° über Pyrit geleitet wird. Wie *W. Steinkopf* und *G. Kirchhoff*[5] gezeigt haben, bildet sich bei dieser Temperatur kein Benzol, jedoch sind in dem anfallenden öligen Reaktionsprodukt neben Thiophen eine Reihe von Verbindungen enthalten, die einen Deuteriumverlust bedeuten. Bei der gebotenen Sparsamkeit mit schwerem Wasser besitzen derartige Darstellungsverfahren in diesem Zusammenhang nur geringeres Interesse.

In der vorliegenden Arbeit wurden Tetradeuterothiophen und teilweise deuterierte Thiophene durch Wasserstoffaustausch zwischen leichtem Thiophen und schwerer Schwefelsäure dargestellt.

Schüttelt man leichtes Thiophen mit 69%iger schwerer Schwefelsäure, so findet schon bei Zimmertemperatur ein Wasserstoffaustausch statt, wobei das Austauschgleichgewicht nach etwa 100 Stdn. nahezu erreicht wird. Die Säurekonzentration wurde aus Zweckmäßigkeitsgründen mit 69% gewählt, da in diesem Fall die Sulfurierungsgeschwindigkeit des Thiophens vernachlässigbar klein ist. Es wurde auch leichtes Thiophen mit schwerem Wasser geschüttelt, doch konnte bei Temperaturen von 100° C und längerer Schütteldauer mit Hilfe der Dichtebestimmung kein Wasserstoffaustausch nachgewiesen werden. Falls es zu einem Austausch kommt, ist er jedoch so gering, daß er mittels der Dichtebestimmung nicht erfaßbar ist.

[3] Z. physik. Chem., Abt. B **38**, 178 (1938).
[4] Bull. chem. Soc. Japan **13**, 95 (1938); Chem. Zbl. **1938 II**, 42.
[5] Liebigs Ann. Chem. **403**, 1 (1914).

Der oben beschriebene Wasserstoffaustausch findet bei allen ähnlichen Substitutionen statt. Bei niederen Konzentrationen sind die H^+- bzw. D^+-Ionen, welche sich in der Nähe des Wasserstoffatoms des Ringes befinden, zum direkten Austausch befähigt. Bei höheren Konzentrationen wird einerseits der Wasserstoffaustausch rascher verlaufen, anderseits bestehen durch die Anwesenheit mehrerer sulfurierender Gruppen für eine Substitution günstige Bedingungen. Eine einmal getätigte C—SO_3H-Bindung wird infolge ihrer größeren Stabilität für einen Austausch gegen H oder D nicht mehr in Frage kommen.

Man kann sich vorstellen, daß die Sulfurierung an derjenigen Stelle des Ringes vor sich geht, welche gerade am Wasserstoffaustausch beteiligt ist, es wäre aber auch denkbar, daß durch die Austauschreaktion an einer anderen Stelle des Ringes die Aktivierungsenergie für die Sulfurierung herabgesetzt wird, wodurch eine Substitution begünstigt würde.

Ganz allgemein läßt sich aussagen, daß der Wasserstoffaustausch durch die gleichen Einflüsse beschleunigt oder verzögert wird, wie die Substitution selbst (z. B. Sulfurierung).

Experimenteller Teil.

1. Ausgangsstoffe.

a) Thiophendarstellung und Reinigung. Das Ausgangsthiophen wurde nach *C. Weygand*[6] aus Natriumsuccinat und Phosphortrisulfid synthetisiert. Das Reaktionsprodukt wurde wasserdampfdestilliert, mit KOH getrocknet und über Natriumsulfat im Stickstoffstrom 3mal fraktioniert. Diese Substanz ergab das nachfolgende Ramanspektrum (aufgenommen im Physikal. Institut der Technischen Hochschule in Graz; vgl. *K. W. F. Kohlrausch* und *H. Schreiner*, loc. cit.)

Aufnahme N 3692:

ω = 312 (1 *b d*); 450 (4); 557 ($^1/_2$); 604 (12); 650 (3 *d*); 686 (2 *d*); 746 (7); 834 (14); 864 ($^1/_2$); 1032 (13); 1079 (13); 1357 (13); 1407 (14); 2090 (0); 2238 (1 *b d*); 3078 (1—2); 3115 (5).

Die Übereinstimmung mit den bisherigen Messungen ist gut; die mit einem Ring bezeichneten Frequenzen gehören einer Verunreinigung an. Wahrscheinlich sind es ungesättigte Schwefelverbindungen, die bei der Synthese entstanden sind und durch bloße Fraktionierung nicht abtrennbar waren. An Hand der Frequenzen sind sie kaum zu identifizieren.

Eine Thiophenreinigung über die Chlormercuriverbindungen[7, 8] und nachherige Zersetzung mit Salzsäure liefert ein Produkt, welches sich infolge Dunkelfärbens bei Belichtung für eine Ramanuntersuchung wenig eignet.

Eine völlige Abtrennung der oben beschriebenen Verunreinigungen vom Thiophen erreicht man durch Schütteln mit Schwefelsäure. Die Konzentration derselben wurde so gewählt, daß wohl die Verunreinigungen, nicht aber das

[6] *C. Weygand*, Organisch-chemische Experimentierkunst. 1938.
[7] *O. Paolini* und *B. Silbermann*, Gazz. chim. ital. **45**/II, 385 (1915).
[8] *W. Steinkopf* und *A. Kollingstad*, Liebigs Ann. Chem. **532**, 288 (1937).

Thiophen davon angegriffen werden. Sie liegt bei 70%. Im folgenden ist das Spektrum eines so gereinigten Thiophens wiedergegeben:

Aufnahme N 3693:

ω = 448 (4); 498 (0); 564 ($^1/_2$); 603 (8); 684 (2 *d*); 746 (6); 831 (12); 863 (2); 893 (0); 1030 (11); 1077 (11); 1356 (11); 1404 (12); 3077 (0 *d*); 3108 (3).

Aufnahmen A 353 und A 354:

ω = 453 (3); 565 (1); 595 ($^1/_2$??); 606 (9); 688 (1—2 *d*); 750 (5 *d*); 824 (1); 835 (11—12); 868 (1—2); 904 (1); 1033 (10—11); 1080 (10—11); 1132 (1—2); 1348 ($^1/_2$?); 1359 (10—11); 1390 (?); 1406 (12); 2998 (2); 3073 (8 *d*); 3084 (8 *d*); 3110 (13).

Wie das Ramanspektrum zeigt, erhält man durch die Reinigung mit Schwefelsäure ein sehr reines Thiophen; die Frequenzen, die bei der Aufnahme N 3692 verschiedenen Verunreinigungen zugeordnet wurden, treten nach der Reinigung nicht mehr auf. Dieses Präparat wurde mehrere 100 Stdn. belichtet, ohne sich zu verändern.

b) Deuteriumoxyd. Dieses stammt von der Norsk Hydro-Elektrisk, γ_D = 0,9965 (Atombruch, bezogen auf den Gesamtsauerstoff); d_4^{20} = 1,10504.

2. Darstellung der schweren Schwefelsäure.

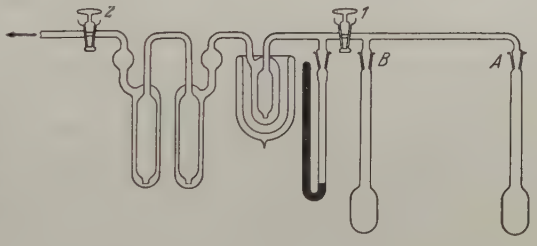


Abb. 1.

Die Apparatur besteht aus 2 Normalschliffkölbchen, die im Abstand von zirka 20 cm mit einem Glasrohr von 10 mm innerem Durchmesser verbunden sind, zwei Vakuumhähnen, einem Manometer, Kältefalle und zwei mit konz. Schwefelsäure gefüllten, gegeneinander geschalteten Waschflaschen (s. Abb. 1). Die Schliffe und Hähne sind mit teilweise hydratisiertem P_2O_5 gedichtet, das durch Hinzufügen desselben Wassers, welches für die Darstellung der Schwefelsäure Verwendung fand, dargestellt wurde. Die im Vak. ausgeheizte Apparatur wird durch Hahn *2* belüftet, wobei die Luft beim Passieren der Schwefelsäure-Waschflasche vorgetrocknet wird. Nach dem Durchstreichen der Kältefalle (— 78° C) enthält die einströmende Luft nach *Angerer*[9] 10^{-9} mg Feuchtigkeit im Liter. An Schliff *A* befindet sich das SO_3-Vorratskölbchen, an *B* ein leeres Kölbchen. Nach Abkühlen von *A* auf — 78° C wird evakuiert und der Hahn *1* geschlossen. Darauf wird das SO_3-Vorratsgefäß von einem zirka 50°-Wasserbad umgeben und das Kölbchen *B* auf 0° C gekühlt. Ist ungefähr die gewünschte Menge SO_3 überdestilliert, so wird wieder mit trockener Luft belüftet und das Kölbchen *B* gewogen. Aus dem Gewicht des SO_3 wird diejenige Menge schweres Wasser weniger 0,1 bis 0,2 g in ein Kölbchen eingewogen, die mit dem ersteren die gewünschte Säurekonzentration von 69 Gew.-% ergibt. Beide Gefäße werden

[9] *E. v. Angerer*, Technische Kunstgriffe, 5. Aufl., S. 80.

auf — 78° C gekühlt, die Apparatur evakuiert und nach Schließen des Vakuumhahnes *1* das gefrorene Wasser aufgetaut und das SO_3 auf das Wasser destilliert. Nach Wägen des Kölbchens wird das fehlende schwere Wasser hinzugewogen.

3. Wasserstoffaustausch zwischen leichtem Thiophen und schwerer Schwefelsäure.

Gewogene Mengen Thiophen und schwere Schwefelsäure (69%ig) werden bis zur Erreichung des Austauschgleichgewichtes bei Zimmertemp. heftig geschüttelt, wofür etwa 4 Tage notwendig sind. Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn nach dem Versuch das Verhältnis von Protonium (H^1) zu Deuterium (H^2) sowohl im Thiophen als auch in der Schwefelsäure gleich ist. Wird der Versuch vor dem Erreichen des Gleichgewichtes abgebrochen, so wird von „Einstellung" gesprochen. Der Deuteriumgehalt wird durch den Atombruch γ_D ausgedrückt. Es ist dies das Verhältnis Atome Deuterium zu den Gesamtwasserstoffatomen (Protium und Deuterium). Der jeweilige Deuteriumgehalt wurde aus der pyknometrisch bestimmten Dichte ermittelt (vgl. *H. Schreiner*[10]), unter Verwendung der linearen Beziehung zwischen dem Deuteriumgehalt und der Dichte (vgl. *Leonard, Weldon* und *Wilson*[11]). Die Dichte des Ausgangsthiophens mit dem zwangsläufigen Isotopenanteil an Deuterium $\gamma_D = 0{,}00017$[12] wurde bestimmt, sie beträgt $d_4^{20} = 1{,}06462$. Für Thiophen mit einem $\gamma_D = 0$ errechnet sich daraus $d_4^{20} = 1{,}06461$. Die Dichte des Tetradeuterothiophens ($\gamma_D = 1$) beträgt nach *Steinkopf, Boetius*[2] $d_4^{20} = 1{,}11382$. Die Trennung des Thiophens von der Schwefelsäure wurde durch Destillation im geschlossenen evakuierten Raum in der oben beschriebenen Apparatur vorgenommen. Wenn sich das Kölbchen auf — 36° C erwärmt hat, wird das Thiophen von den an der Glaswand festgefrorenen Eiskristallen durch Abgießen getrennt. Der Sulfurierungsverlust während des Austausches ist kleiner als 1%. Die Restsäure kann für die Anfangsstufe eines neuen Ansatzes Verwendung finden. Die „Einstellungen" bei Zimmertemp. waren bei 48stündigem Schütteln 93,5%, bei 70stündigem etwa 99% des Austauschgleichgewichtes. Bei 40° C konnte schon nach 30 Stdn. Schüttelddauer das Gleichgewicht zu 99% erreicht werden. Bei 4maligem Austausch wurde ein Produkt $\gamma_D = 0{,}967$ erhalten.

Teilweise deuterierte Thiophene.

Obwohl diese Darstellungsart nur im Falle des Tetradeuterothiophens ein homogenes Reaktionsprodukt verspricht, wurden auch Zwischenprodukte mit einem γ_D von 0,25, 0,50 und 0,75 hergestellt. Ein Deuteriumgehalt von 0,25 entspricht für den Fall, daß eine reine Verbindung erhalten wird, einem Monodeuterothiophen. Der ramanspektroskopische Befund zeigt, daß diese Darstellungsart z. B. kein reines 2-C_4H_3DS (in jedem Thiophenmolekül ist ein Wasserstoff in α-Stellung durch Deuterium ersetzt) liefert, sondern daß es etwas C_4H_4S und 2,5-$C_4H_2D_2S$ enthält. Wie beim chemischen Verhalten des Thiophens bei anderen Substitutionen, so wird auch hier bevorzugt in α-Stellungen ausgetauscht. Schon bei einem $\gamma_D = 0{,}36$ war ramanspektro-

[10] *H. Schreiner*, Mikrochemie (im Druck).

[11] *L. H. P. Weldon* und *C. L. Wilson*, J. chem. Soc. London **1946**, 235.

[12] *J. A. Swartout* und *M. Dole*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2025 (1939).

skopisch kein leichtes C_4H_4S mehr nachweisbar. Obwohl man im Falle eines Produktes $\gamma_D = 0{,}50$ am ehesten ein homogenes 2,5-$C_4H_2D_2S$ erwarten würde, wurden auch hier Mono- und Tri-deuterothiophen nachgewiesen. Absolut reine partiell deuterierte Thiophenverbindungen kann man nur über die entsprechenden Chlormercuriverbindungen und darauffolgende Zersetzung mit schwerer Salzsäure erhalten, die aber, wie oben erwähnt, eine schwer zu beseitigende Fluoreszenz zeigen und sich bei Belichtung dunkel färben. Die folgende Tabelle 2 enthält die gemessenen physikalischen Konstanten der hergestellten Deuterothiophene.

Tabelle 2.

γ_D	d_4^{20}	n_D^{20}	Kp. °C	bei mm Druck
0,00017	1,06462	1,5282	83,4	732,3
0,162	1,07257	1,5280	82,9	729,8
0,24	1,07624	1,5277	83,2	733,8
0,336	1,08114	1,5278	82,5	730,3
0,506	1,08951	1,5273	82,8	732,0
0,732	1,10062	1,5262	82,65	732,9
0,92	1,10988	1,5261	82,55	733,3
0,967	1,11220	1,5267	82,3	732,4

Zusammenfassung.

Die einzelnen Darstellungsmöglichkeiten für Tetradeuterothiophen wurden überprüft. Die Darstellung wurde schließlich durch wiederholten Wasserstoffaustausch zwischen Thiophen und 69%iger schwerer Schwefelsäure ausgeführt. Das Austauschgleichgewicht wurde anfänglich bei Zimmertemperatur und einer Schütteldauer von 100 Stdn., später bei 40° C und 30stündiger Schütteldauer nahezu erreicht. Es wurde auch die Darstellung von partiell deuterierten Thiophenen durchgeführt, doch konnten keine homogenen Reaktionsprodukte erhalten werden. So enthält z. B. ein Präparat mit einem Deuteriumgehalt entsprechend dem Dideuterothiophen auch Mono- und Trideuterothiophen.

Glimmlichtelektrolyse XVII.

Untersuchungen über die Ursache zum Überschuß des Wasserstoffes bei der Elektrolyse wäßriger Elektrolytlösungen.

Von

H. Wirth und **A. Klemenc.**

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie an der Technischen Hochschule Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 21. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

In der Abhandlung XV[1] ist gezeigt worden, daß sich bei der Glimmlichtelektrolyse stets ein vorerst unerklärbarer Überschuß an Wasserstoff ergibt, unabhängig vom Elektrolyten; untersucht wurden verdünnte Schwefelsäure, 1 n $NaHCO_3$ und 1 n KOH. Während in den erstgenannten Lösungen stets Oxydationsprodukte gebildet werden und vielleicht gerade diese zusätzlichen Vorgänge die Ursache zur Bildung des Wasserstoffüberschusses sein könnten, ist dies bei der Lauge nicht der Fall; hier entstehen in Lösung nur winzige Mengen feststellbarer Oxydationsprodukte. Es war deshalb gerade in diesem Falle notwendig anzunehmen, daß sich neben den faßbaren Oxydationsprodukten allgemein im System noch ein Oxydationsprodukt bilden müßte, das sich mit gewöhnlichen Methoden nicht erfassen läßt. Ist nämlich R der Sauerstoff aufnehmende Teil, bildet sich nach der Gleichung $R + H_2O = RO + H_2$ sein Oxydationsprodukt und ist RO analytisch nicht faßbar, so ergibt sich ein Überschuß an Wasserstoff.

Als Stoff, der analytisch nicht faßbar wäre, wurde eine Verbindung $H_2O^+ \cdot OH^-$ in der Lösung angenommen. Deren Bildung wurde thermodynamisch, soweit man dies errechnen konnte, für möglich gefunden. Unter diesen Umständen war es notwendig geworden, weitere Beweise für die Existenz der fraglichen Verbindung aufzufinden.

---

[1] *A. Klemenc*, Mh. Chem. **78**, 243 (1946).

Experimentelles.

Zuerst wurden die in der genannten Abhandlung angegebenen apparativen Anordnungen verbessert, die Arbeitsweise aber vorerst beibehalten. Die bisher verwendeten Analysenmethoden wurden durch Blindversuche überprüft, und zwar sowohl für Gase als auch für die Lösungen. Es ist neuerlich besonders untersucht worden, ob bei der Elektrolyse Ozon gebildet wird. Dessen Bildung könnte eine Ursache zum Wasserstoffüberschuß sein; in die *Töpler*-Pumpe gelangendes Ozon kann das Quecksilber oxydieren und so einen Sauerstoffverlust, das heißt einen Wasserstoffüberschuß ergeben. Es zeigt sich jedoch, daß unter den Bedingungen unserer Versuche im abgepumpten Gas kein Ozon enthalten ist. Es konnte niemals in den Wäschern *W* (Abb. 1), zwischen Elektrolysengefäß und *Töpler*-Pumpe eingeschaltet, die eine wäßrige Kaliumjodidlösung enthalten, Jod nachgewiesen werden. In den folgenden Tabellen sind einige der Versuche angegeben.

Tabelle 1.

Vers. Nr.	Elektrolyt	Akt. Sauerstoff in Lösung	cm^3 Gas	Knallgas à	cm^3 H_2-Übersch.	% H_2-Übersch.
1	2 n H_2SO_4....	24,5	156	980	7,3	4,3
2	2 n H_2SO_4....	15,0	145	111	3,0	2,0
3	2 n H_2SO_4....	15,9	149	68,4	44,8	30,0
4	2 n H_2SO_4....	11,5	165	132	6,7	4,0
5	2 n H_2SO_4....	13,7	155	121	4,0	2,6
6	2 n H_2SO_4....	11,0	145	110	13,0	9,0
7	2 n KOH.....	0	98,6	80,0	18,6	18,8

Es war nun notwendig, sowohl die Analysen der Lösungen als auch die Gasanalysen viel weiter zu verfeinern, als dies bisher der Fall war.

1. Untersuchungen der Lösungen. Aus oben schon angegebenen Gründen haben wir verdünnte Lauge verwendet. Zu diesem Zwecke wurde das verwendete Wasser vor Beginn der Versuche luftfrei gekocht, mit etwas Kalilauge leitend gemacht und mehrere Stdn. der Glimmlichtelektrolyse unterworfen. Hierauf wurde es in einem Kolben mit Manometer unter Vak. eingeschmolzen. Der Druck im Kolben entspricht nun dem Dampfdruck des Wassers bei der entsprechenden Temperatur. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° müßte nun, falls sich Gas entwickelt hat, der Druck im Kolben gestiegen sein, was niemals der Fall war: demnach wird in der Lösung kein Sauerstoff abgespalten; wenn eine Verbindung vorhanden wäre, so müßte sie bei 100° vollständig beständig sein. Dann aber müßte sie sich abdestillieren lassen, wenn sie nicht einen zu hohen Siedepunkt hätte, was nicht zu erwarten ist.

2. Die Bestimmung der Dichte. Die gewöhnlichen Pyknometermethoden können nicht mehr verwendet werden, dazu ist der zu erwartende Unterschied, reines Wasser — abdestilliertes Wasser nach der Elektrolyse — viel zu klein. Wir haben die Methode des Schwebekörpers[2] angewendet, die einen Dichteunterschied von 10^{-6} g cm^{-3} zu messen gestattet. Wir konnten in der zum Messen bestimmten Anordnung einen Gehalt von 0,01 Vol.-% Wasserstoffperoxyd noch scharf nachweisen. Im Wasser der elektrolysierten

[2] *E. S. Gilfillan* und *M. Polanyi*, Z. physik. Chem., Abt. A **166**, 255 (1933).

Lösung konnten keine Dichteunterschiede gegen destilliertes Wasser nachgewiesen werden; der Gehalt an gebildeten Oxydationsprodukten könnte nur kleiner als 10^{-6} g cm^{-3} sein.

3. Der Brechungsindex. Eine sehr empfindliche Methode ist die Ermittlung der Brechung mit Hilfe eines Flüssigkeitsinterferometers. Die Methode ist äußerst genau; nur bei peinlicher Sauberkeit beim Arbeiten (Destillation der Lösung und des zum Vergleich verwendeten Wassers im Vak., Ausschluß von Hahnfett) konnten eindeutige Ergebnisse erzielt werden (verwendet wurde ein Flüssigkeitsinterferometer mit 1 m Strahlengang der Firma Zeiß, Jena). Auch hier zeigte sich, daß keine fremden Bestandteile in der elektrolysierten Lösung vorhanden sind. Ihr Gehalt müßte kleiner als etwa 10^{-6} g cm^{-3} sein.

Gasanalyse. Bei den bisherigen Versuchen wurde immer dann ein höherer Überschuß an Wasserstoff gefunden, wenn das mit der *Töpler*-Pumpe abgesaugte Gas nicht genügend tiefgekühlt wurde. Es wurde nun zwischen der *Töpler*-Pumpe und dem Elektrolysengefäß ein System von etwa drei großen Ausfriergefäßen (etwa 50 cm^3 fassend) eingeschaltet. Die ersten zwei wurden mit Kohlensäureschnee, das letzte mit flüssiger Luft gekühlt. Um das Überströmen des Gases in die *Töpler*-Pumpe noch weiter zu verlangsamen, wurde noch eine sehr enge Kapillare *V* in das System eingeschaltet, Hahnfett möglichst ausgeschaltet, die Metallschliffe *S* des Elektrolysengefäßes *E* wurden versilbert.

Von dem unter solchen Bedingungen gewonnenen Gas wurde die Gasanalyse nach drei verschiedenen Methoden ausgeführt. Teil a: Es wurde nach der gewöhnlichen Methode (Explosion des Gasgemisches) gearbeitet. Teil b: Der Sauerstoff wird durch Absorption mit frisch bereiteter Pyrogallollösung entfernt und das restliche Gas, Wasserstoff + Stickstoff, durch Dichtebestimmung mit der Gaswaage analysiert. Teil c: Es wurde die Dichte der Gasmischung bestimmt, dann die Absorption des Sauerstoffes durchgeführt und vom restlichen Gas (Wasserstoff + Stickstoff) abermals die Dichte bestimmt.

Wir verwendeten eine Gaswaage nach *A. Stock* (Bauart *Fuess*, Berlin). Sie hatte eine Empfindlichkeit von etwas weniger als 0,1 g/m^3, war also für unsere Untersuchungen hinreichend genau. Die zu analysierenden Gase wurden stets vollkommen trocken zur Messung gebracht.

Die Tabelle 2 gibt die Ergebnisse wieder; auf die rechnerische Auswertung der Messungen wird nicht eingegangen. Bei der Berechnung des Wasserstoffüberschusses wurde der geringe Sauerstoffgehalt, der aus der Luft stammt, der sich ja aus dem bestimmten Stickstoffgehalt ohne weiteres ergibt, berücksichtigt.

Tabelle 2.

	% O_2	% H_2	% N_2	% H_2-Überschuß	
a Explosionspipette	32,2	65,8	2,0	+ 2,4	
b Sauerstoffabsorption und Dichtebestimmung nach der Absorption	32,8	65,2	2,0	+ 0,6	
b′	33,4	64,6	2,0	— 1,2	+ 0,6
c Dichtebestimmung vor und nach der Absorption	33,2	64,8	2,0	— 0,6	

Die Berechnung der in b, b′ und c enthaltenen Dichtebestimmungen sind mit Fehlern behaftet, die sich bei der Sauerstoffabsorption in der

Pyrogallollösung ergeben. Fehler bei der Dichtebestimmung sind im Verhältnis dazu verschwindend klein. Das trocken zur Absorption gelangende Gas hat nach der Absorption den Wasserdampfdruck der Pyrogallollösung. Berücksichtigt man dies, so erhält man die Werte der Reihe b'.

Es zeigt sich mithin, daß die Analysen mit der Explosionspipette mit erheblichen Fehlern belastet sind. Ferner aber, und das ist das Wichtigste, sieht man, daß die anderen zwei Methoden eindeutig ergeben, daß kein Wasserstoffüberschuß vorliegt, wenn die eingangs erwähnten Vorkehrungen getroffen werden. Die Streuungen liegen alle innerhalb der Ausmaße der möglichen Fehlerquellen.

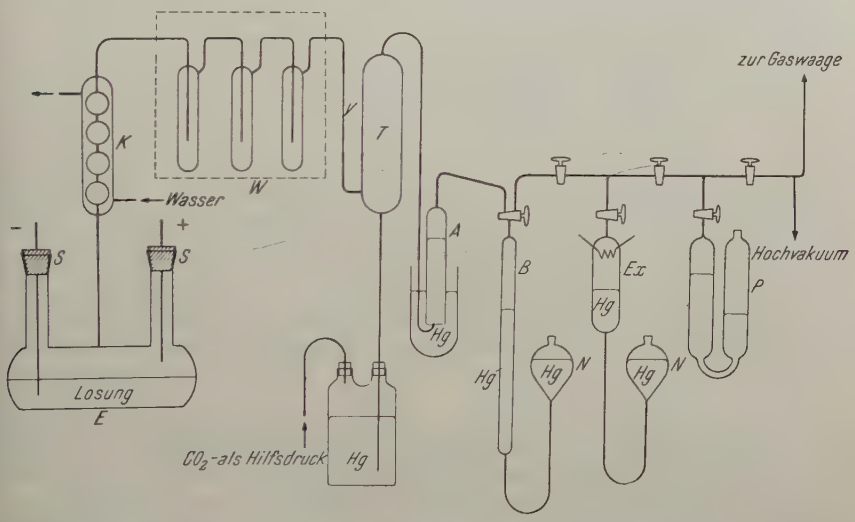


Abb. 1. *E* Elektrolysengefäß, *s* versilberte Metallschliffe. Das entwickelte Gas streicht durch den Kühler *K*, durch das System *W* von drei Kühlfallen, durch die sehr enge Kapillare *V*, bevor es in die *Töpler*-Pumpe *T* tritt. Das Gas wird in *A* aufgefangen, in *B* abgemessen, in *Ex* wird das Knallgas bestimmt, in *P* der Sauerstoff mit Pyrogallol absorbiert.

Bemerkungen.

1. Es sind eine Reihe von Beobachtungen über die Lebensdauer der Wasserstoffatome und der OH-Molekel bekannt, die man zu einer Klärung des bisher gefundenen Überschusses an Wasserstoff verwenden kann[3]. Doch ist die Bildung dieser Molekelarten unter den Bedingungen unserer Versuche besonders eigenartig und vor allem hat man wesentlich höhere Drucke als in den angegebenen Untersuchungen. Man kann deshalb nur ungefähr absehen, was geschehen könnte.

[3] *K. F. Bonhoeffer*, Z. physik. Chem. **113**, 199 (1924). — *K. F. Bonhoeffer* und *T. G. Pearson*, Z. physik. Chem., Abt. B **14**, 1 (1931). — *O. Oldenberg*, J. chem. Physics **3**, 266 (1935). — *E. Böhm* und *K. F. Bonhoeffer*, Z. physik. Chem. **119**, 385 (1926). — *K. K. Geib* und *P. Harteck*, Z. physik. Chem., Abt. A **170**, 1 (1934).

Es ist ohne weiteres möglich, daß die OH-Radikale und atomarer Wasserstoff mit dem Knallgas und dem Wasserdampf in die *Töpler*-Pumpe gelangen. Hier kann nun das Hydroxyl in Berührung mit dem feuchten Quecksilber dieses direkt oder über intermediäre Bildung von Wasserstoffperoxyd oxydieren. Wenn nur atomarer Wasserstoff in die *Töpler*-Pumpe gelangt, so kann dieser nach folgenden Gleichungen Wasserstoffperoxyd bilden:

$$\begin{cases} (1) & H + O_2 & OH + O \\ (2) & 2\,OH & H_2O_2 \end{cases}$$

oder

$$\begin{cases} (3) & H + O_2 & HO_2 \\ (4) & HO_2 + H & H_2O_2 \end{cases}$$

Die Reaktion (3) ist eigentlich nur bei tiefen Temperaturen (30 bis 150° K) anzunehmen. Daß aber atomarer Wasserstoff mit molekularem Sauerstoff auch bei höherer Temperatur Wasserstoffperoxyd bildet, oder zumindest auf Quecksilber oxydierend wirkt, ist durchaus möglich; es beruht ja sogar eine Methode zur Darstellung von Wasserstoffperoxyd auf der Reduktion von molekularem Sauerstoff mit kathodisch entwickeltem Wasserstoff. Atomarer Sauerstoff ist im Gas nicht anzunehmen, da er sehr rasch mit molekularem Sauerstoff Ozon bildet; letzteres entsteht nicht (s. oben).

2. Nun wäre noch eine Erklärung dafür zu geben, daß bei unseren Versuchen ein Wasserstoffüberschuß dann nicht gefunden werden konnte, wenn eine Kühlfalle zwischen Entladungsgefäß und *Töpler*-Pumpe eingeschaltet worden ist. Es ist anzunehmen, daß OH sowohl als auch H in der Kühlfalle zu Wasser rekombinieren, bzw. falls Peroxyd entstanden sein sollte, könnte dieses durch einen Überschuß an atomarem Wasserstoff, der bei der Temperatur der flüssigen Luft sehr stark an der Wand adsorbiert wird, zerstört werden. Die Tatsache, daß in der Kühlfalle niemals Peroxyd nachzuweisen ist, könnte man auch mit dem von *Geib* und *Harteck*[4] gefundenen Verhalten in Zusammenhang bringen, daß die Reaktion $H + O_2$ immer nur dann zu Wasserstoffperoxyd führt, wenn man die Reaktion bei der Temperatur der flüssigen Luft ablaufen läßt; bei — 80° entsteht nur Wasser. In unserem Falle befand sich aber vor der Kühlung mit flüssiger Luft immer noch mindestens eine Kühlfalle mit Kohlensäurekältemischung, da die großen Mengen kondensierenden Wasserdampfes sonst die Kühlung unwirksam gemacht hätten.

Es ist jedenfalls zu beachten, inwieweit der große Überschuß an Wasserdampf zur Stabilisierung, das heißt zu einer längeren Lebensdauer der Atome Wasserstoff und des Hydroxyls beitragen könnte.

[4] *K. K. Geib* und *P. Harteck*, Z. physik. Chem., Abt. A **170**, 1 (1934).

Doch liegen zur Zeit darüber noch keine Untersuchungen vor. Anscheinend kommt es nicht zur Bildung einer beständigen Verbindung $H_2O \cdot OH$.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die früher aufgefundenen Werte für den Überschuß an Wasserstoff bei der Elektrolyse wäßriger Elektrolytlösungen sich sehr stark vermindern, wenn die abgepumpten Gase, bevor sie in die *Töpler*-Pumpe gelangen, auf — 80° und etwa — 150° abgekühlt werden. Es wird auf die möglichen Ursachen zu diesem Verhalten hingewiesen.

Dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule danken wir für die Erlaubnis zur Benützung des Flüssigkeits-Interferometers.

Über die Zündung strömender Propan-Luft-Gemische durch den elektrischen Funken.

Von

H. Lötsch.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 7. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1951.)

In einer in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung hat *H. Mache* einfache Versuche beschrieben[1], in denen für Propan-Luft-Gemische untersucht wurde, wie die Zündfähigkeit eines Induktionsfunken vom Mischungsverhältnis und der Temperatur des Gemenges sowie von der Funkenenergie abhängt. Im besonderen ergab sich, daß die Stelle maximaler Zündbarkeit in unmittelbarer Nähe des stöchiometrischen Mischungsverhältnisses gelegen ist (also sich weder beim Maximum der Verbrennungsgeschwindigkeit noch bei Sauerstoffüberschuß vorfindet) und daß durch eine Änderung in der Temperatur des Gemisches oder in der Energie des verwendeten Funken dieses Mischungsverhältnis maximaler Zündbarkeit nicht verschoben wird.

Bei diesen Versuchen strömte das Gemisch aus einem 1,6 m langen, 1 cm weiten Brennerrohr durch ein aufgesetztes, aus Supremaxglas gefertigtes Kreuzrohr von 2 cm Weite und 1 m Länge, in dessen nahe dem unteren Ende angesetzten seitlichen Armen die mikrometrisch verstellbaren Stahlelektroden (Spitzen von 70° Öffnungswinkel) eingekittet waren. So konnte ein Eindringen von Außenluft zur Zündstelle vermieden werden. Die Funkenstrecke lag nur 15 mm über der Mündung des Brennerrohres und wurde mittels einer Bosch-Zündspule TK 12/3 und zugehörigem Unterbrecher betrieben. Durch Füllen des Unterbrechers mit Leuchtgas läßt sich ein Oxydieren der Kontakte hinreichend verhindern.

In dem aus dem Brennerrohr aufsteigenden Strahl des Gasgemisches bildet sich über jedem Funken eine bläulichgrau leuchtende Spitze, die schnell wieder verschwindet — und zwar jenseits der beiden Zünd-

[1] Mh. Chem. **76**, 287 (1946); vgl. auch Acta phys. Austr. **1**, 74 (1946).

grenzen immer, innerhalb der Zündgrenzen aber nur dann, wenn die hier mögliche durchgreifende (explosive) Zündung wegen zu geringer Funkenenergie ausgeblieben ist. Tritt sie ein, so bildet sich über dem Funken ein helleuchtender Pfropfen brennenden Gases (in dem man Teile einer zerrissenen Brennfläche erkennen kann), der von der Strömungsgeschwindigkeit durch das Rohr nach oben getragen wird und erst über dem Rohrende verlöscht. Stellt man also die Zündvorrichtung so ein, daß nicht jeder Funke zündet, so kann man die je 100 Funken eingetretenen durchgreifenden Entzündungen zählen und in der Änderung dieser prozentualen „Entzündungszahl" (z), wie sie mit der Veränderung der jeweils untersuchten Variablen eintritt, ein Maß für die hierdurch bewirkte Zu- oder Abnahme in der Zündbarkeit des Gemisches oder in der Zündfähigkeit des Funken erblicken.

So vorteilhaft auch dieses zeitsparende Verfahren im Hinblick auf die große Zahl der l. c. näher angeführten Variablen erscheinen muß, so kommt doch mit der Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemenges ein weiteres neues Bestimmungsstück hinzu. Zwar kann man durch Beibehalten der Strömungsgeschwindigkeit während jeder eine andere Variable betreffenden Versuchsreihe diese Schwierigkeit vermeiden. Doch läßt sich schon wegen der Bedeutung, welche die Zündung wirbelnd strömender Gasgemische für alle Verbrennungsmotore besitzt, eine getrennte Untersuchung dieses Einflusses der Geschwindigkeit des strömenden Gemisches auf seine Zündbarkeit nicht umgehen. Es wurde daher mit der gleichen Methode und Apparatur eine Ergänzung der Arbeit von *Mache* in dieser Richtung durchgeführt und wird darüber im folgenden berichtet.

Das Propan-Luft-Gemisch strömte aus dem Brennerrohr mit Geschwindigkeiten von 10 bis 45 m/s. Die nötige Luftmenge förderte ein Rotationskompressor durch eine zweizöllige Rohrleitung in ein zylindrisches Gefäß von 30 l Inhalt, von wo sie in die am Fuß des Brennerrohres angebrachte Mischkammer gelangte. Ihre Messung erfolgte mittels einer Blende, die normgerecht hergestellt und zwischen genügend langen und geraden Ein- und Auslaufstücken in die Leitung eingebaut war. Das Gas, technisches Leuna-Propan, wurde aus der Stahlflasche über ein Reduzierventil, eine nasse Gasuhr und einen Regulierhahn zu dem anderen Anschluß der Mischkammer geleitet. Die verwendete Zündmaschine gab bei einer Funkenzahl von 50 je Min. mit 14 V Primärspannung und 6 mm Funkenlänge das Optimum an Zündwirkung. Die erzielten Ergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt. In ihr bedeutet die Abszisse (m-%) das Mischungsverhältnis, das heißt die Volumprozente des Propan in der gesamten Mischung und die Ordinate (z-%) den Mittelwert der Entzündungszahl je 100 Funken.

Bei der gewählten Funkenenergie und bei einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit (U) läßt sich dann jeweils ein unter und ein über dem stöchiometrischen Verhältnis von 4% liegendes Gemisch einstellen, bei dem von 100 Funken nur ganz wenige zu einer durchgreifenden

Zündung führen. Steigert man aber auf der linken Seite ($m < 4\%$) das Mischungsverhältnis oder setzt es auf der rechten Seite ($m > 4\%$) herab, so steigen die Entzündungszahlen rasch an und läßt sich folgendes feststellen:

1. Für eine bestimmte Strömungsgeschwindigkeit zeigt sich z dem m proportional, wird also der Zusammenhang zwischen Entzündungszahl und Mischungsverhältnis durch eine Gerade dargestellt. Diese Gerade ist bei Luftüberschuß nach rechts, bei Gasüberschuß nach links geneigt.

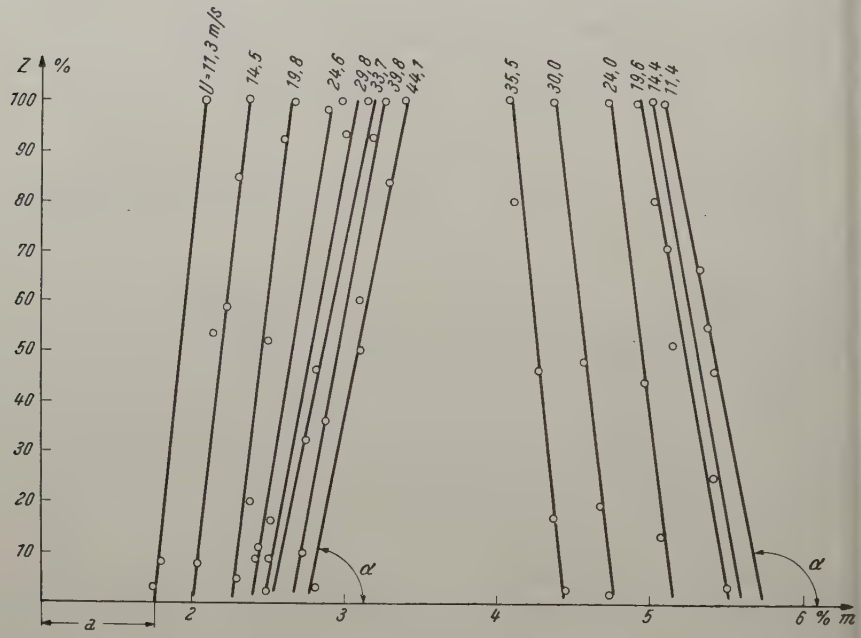


Abb. 1.

2. Bei schrittweiser Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit verschieben sich diese Geraden von beiden Seiten gegen die Mitte des Zündbereiches, das dadurch immer mehr eingeengt wird. Es gibt somit bei bestimmter Funkenenergie eine Strömungsgeschwindigkeit, bei der nur mehr das zündbarste Gemisch entflammt werden kann, und bei deren Überschreiten die gewählte Funkenenergie zur Zündung überhaupt nicht mehr ausreicht. Dieses zündbarste Gemisch liegt bei der stöchiometrischen Mischung. Wie von Funkenenergie, Funkenzahl und Temperatur (vgl. l. c.) hängt hiernach die Zusammensetzung des zündbarsten Gemisches auch von der Strömungsgeschwindigkeit nicht ab.

3. Die Geraden, auf denen die Entzündungszahlen liegen, lassen sich durch Gleichungen von der Form

$$m = a + b\,z$$

oder

$$z = \frac{1}{b}\,(m - a) = (m - a)\ \mathrm{ctg}\ \alpha$$

darstellen, worin a und b Funktionen der Geschwindigkeit U sind und α den Winkel bezeichnet, den die betreffende Gerade mit der positiven

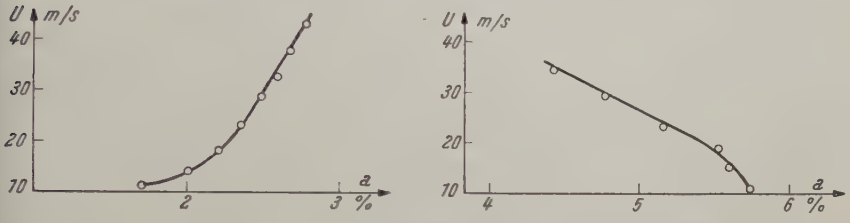


Abb. 2.

Richtung der Abszisse einschließt. Alle drei Größen können für jede Gerade aus Abb. 1 leicht ermittelt werden.

Es ist a der Abschnitt auf der m-Achse, also die Gemischzusammensetzung, welche der Entzündungszahl Null entspricht. Eine Zusammen-

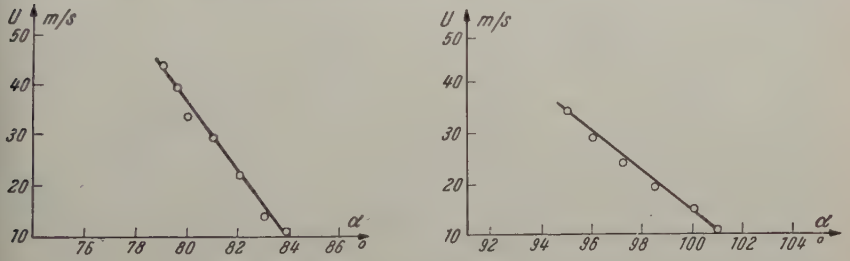


Abb. 3.

stellung dieser Werte (Abb. 2) läßt für beide Teile des Zündbereiches gleiches Verhalten erkennen. Für $U > 20$ m/s gilt lineare Abhängigkeit, für $U < 20$ m/s fällt a mit abnehmender Geschwindigkeit stärker ab, so daß beide Kurven sich innerhalb des untersuchten Geschwindigkeitsbereiches durch Parabeln annähern ließen.

Die Winkel $\alpha = \mathrm{arctg}\ b$ stehen nach der Zusammenstellung in Abb. 3 im gesamten Bereich mit der Strömungsgeschwindigkeit in einem linearen Verhältnis. Rücken die Geraden mit wachsender Geschwindigkeit gegen die Mitte, so wird α auf beiden Seiten kleiner. Auf der linken Seite neigen sich die Geraden stärker nach rechts, auf der rechten Seite richten sie sich auf. So bewirkt eine Änderung des Mischungsverhältnisses an der unteren Zündgrenze eine größere Änderung der Entzündungs-

zahlen als in der Mitte des Zündbereiches, während an der oberen Zündgrenze das umgekehrte Verhalten beobachtet wird.

4. Diese Feststellungen konnten auch für kleinere Funkenenergien gemacht werden. Es wurden die Primärspannung und alle anderen den Funken bestimmenden Größen beibehalten, die Funkenlänge aber von 6 auf 4 bzw. 2 mm reduziert und die Meßreihen wiederholt. Die Ergebnisse waren in allem Wesentlichen die gleichen.

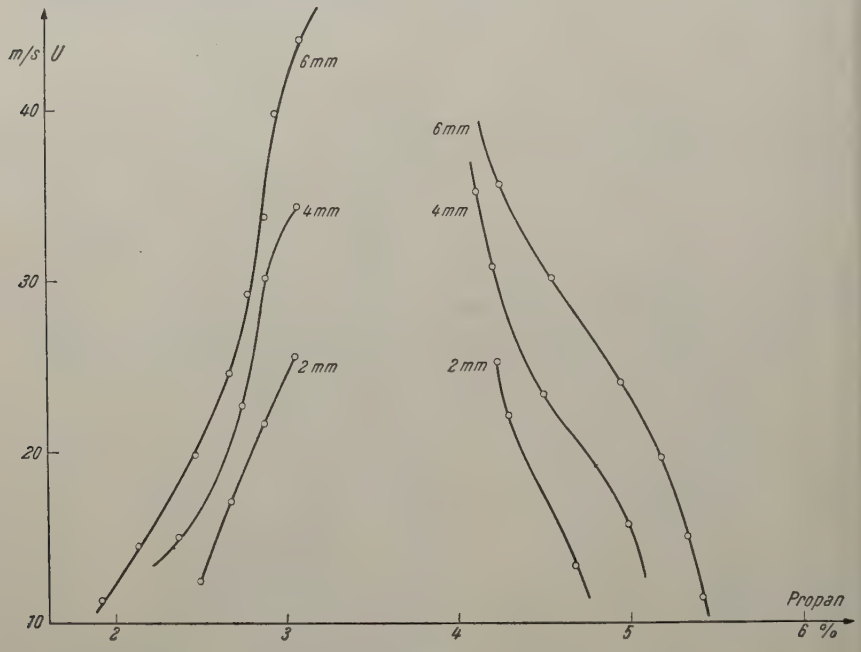


Abb. 4.

5. Leitet man aus den Geraden die Mischungsverhältnisse ab, bei welchen der Funke ebensooft zündet wie versagt ($z = 50\%$) und trägt die Werte in ein Diagramm ein, das die Strömungsgeschwindigkeit als Ordinate und das Mischungsverhältnis als Abszisse enthält, so liegen diese Punkte gleicher „Zündwilligkeit" beiderseits auf Kurven mit je einem Wendepunkt (Abb. 4). Man überblickt in dieser Darstellung besonders gut die Einengung des Zündbereiches mit wachsender Geschwindigkeit und seine Erweiterung mit wachsender Funkenenergie. Daß bei Mischungsverhältnissen zwischen 3,1 und 4,1% keine Punkte eingetragen sind, hat darin seinen Grund, daß bei den hohen in diesem Bereich nötigen Strömungsgeschwindigkeiten die Entzündungszahl 50% selbst mit dem Funken von 6 mm Länge oft nicht mehr beobachtet werden kann. Zudem zeigen hier die Meßergebnisse Schwankungen um mehr als 10% und

sind die Explosionen oft so heftig, daß sie bis zur Zerstörung des Kreuzrohres führen können. Auch wechseln hier häufig ganze Reihen wirksamer Funken mit Reihen unwirksamer Funken ab, eine Erscheinung, die dahin zu verstehen ist, daß bei diesen hohen Geschwindigkeiten die Zündmaschine bis an die Grenze ihrer Leistungsfähigkeit beansprucht wird.

Zu einer Deutung vorstehender Ergebnisse wird man sich erinnern müssen, daß die Funkenentladung einer Induktionsspule aus einer „kapazitiven" Hauptentladung und mehreren, allerdings weit stromschwächeren „induktiven" Nachentladungen besteht. Nur die Dauer der oszillierenden hellweißen Hauptentladung ist sehr klein — etwa 1 μs —, so daß sich das Gemisch selbst bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 50 m/s währenddessen nur um $^1/_{20}$ mm verschiebt. Hingegen benötigen die ohne Polwechsel aufeinanderfolgenden, in Luft rötlichen Nachentladungen eine Gesamtzeit von etwa 1 m/s, während welcher sich das Gemisch bei der genannten Geschwindigkeit um volle 5 cm bewegt.

Nimmt man nun an, daß die von *Bonhoeffer* in der Glimmentladung festgestellte Zerlegung von Molekülen in reaktionsfähige Atome oder Atomgruppen in der Funkenentladung auch noch bei atmosphärischem Druck stattfindet und daß die Entzündung eintritt, sobald im brennbaren Gasgemisch an einer Stelle die Konzentration solcher, eine Reaktion auslösender Atome oder Atomgruppen einen bestimmten Wert erreicht hat, so bestehen zwei Möglichkeiten, um die Einengung des Zündbereiches, also die Zündverschlechterung, mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit in einfacher Weise zu erklären: Entweder man nimmt an, daß es die Hauptentladung ist, welche die aktivierten Teilchen schlagartig erzeugt und durch Diffusion unter der fördernden Einwirkung starker räumlicher Ladungen in hoher Konzentration aus der Funkenbahn in das Gemisch bringt. Trotzdem müßte die durchgreifende Entzündung nicht sofort erfolgen, falls Zündverzug eintritt. Es könnten die aktivierten Teilchen verwirbelt werden, ehe sie gezündet haben, so daß auf diese Weise die beobachtete Abhängigkeit der Entzündungszahlen von der Strömungsgeschwindigkeit zu verstehen wäre. Oder man nimmt an, daß nicht nur die Hauptentladung, sondern auch die Nachentladungen die Fähigkeit besitzen, aktivierte Teilchen in hinreichender Anzahl freizumachen. Es werden dann diese Teilchen mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit auf ein immer größeres Volumen verteilt werden und zu immer geringerer Konzentration gelangen. So bedarf es, um mit demselben Funken die gleiche Entzündungszahl zu erhalten, bei höherer Strömungsgeschwindigkeit eines gasreicheren Gemisches.

Es wird weiterer Versuche bedürfen, um zwischen diesen beiden Möglichkeiten, die vorliegenden Versuchsergebnisse zu erklären, eine Entscheidung zu treffen.

Die Kristallstrukturen von AgZnAs und NaZnAs.

Von

H. Nowotny und **B. Glatzl.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 16. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

Ternäre intermetallische Verbindungen mit Flußspatstruktur wurden bisher bereits in beachtlicher Zahl festgestellt[1]. Auf Grund der hier formal gültigen Valenzbeziehung versuchten wir weitere derartige Phasen aufzufinden. Dies gelang bei den Systemen: Ag-Zn-As und Na-Zn-As. Untersuchungen in mehreren anderen, dazu verwandten Dreistoffsystemen, die jeweils ein 1wertig und ein 2wertig elektro-positives sowie ein 3wertig elektro-negatives Element enthalten, blieben teilweise ohne Erfolg. Sicher besteht auch die ternäre Flußspatphase KZnAs.

Sämtliche Legierungen erschmolzen wir in Tiegeln aus Supremaxglas, die sich in einem zugeschweißten Eisentiegel befanden. Die Schmelztemperatur betrug bei Ag-Zn-As-Legierungen 720°, bei Na-Zn-As 680° C. Die Einsätze wurden längere Zeit (bis 24 Stdn.) auf dieser Temperatur belassen. Nach langsamer Abkühlung wurden die so hergestellten Legierungen noch bis 48 Stdn. zwischen 400 und 500° C getempert. Der Angriff des Natriums auf die Glaswand war nicht sehr stark. Wegen der relativ großen Probenmenge fallen die sich eventuell bildenden, sehr geringen Anteile an Siliziden nicht ins Gewicht. Ebenso treten auch Oxyde und Nitride nur in untergeordneter Menge auf.

Die Ag-Zn-As-Legierungen, von denen mehrere, auf dem Schnitt AgZn-As liegende Proben hergestellt wurden, haben ausgeprägten metallischen Charakter und die Reguli zeigen im Schliffbild blaugraue, scharfkantige, meist sehr große Kristalle neben geringen Anteilen einer hellen Phase. Die Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung AgZnAs in der blaugrauen Phase dürften jedoch nur gering sein.

Die Na-Zn-As-Proben waren von dunkelgrauer Farbe und hatten ebenfalls metallisches Aussehen.

---

[1] Vgl. *H. Nowotny*, in W. Klemm, FIAT-Berichte, Anorg. Chemie 3.

Merkwürdig ist die hohe chemische Beständigkeit von NaZnAs gegenüber der Atmosphäre. Trotz des beachtlichen Alkaligehaltes überziehen sich diese Proben nur sehr langsam mit einer Oxydschicht. In Wasser bei Raumtemperatur erfolgt die Gasentwicklung nur allmählich, wobei ein schwarzer Rückstand hinterbleibt.

Pulveraufnahmen von AgZnAs und NaZnAs zeigten eindeutig, daß es sich um ternär valenzmäßige Verbindungen vom C 1-Typ handelt. In nachstehender Tabelle 1 ist die Auswertung beider Diagramme mit Intensitätsberechnung aufgenommen. (Einige ganz schwache Linien einer fremden Phase wurden fortgelassen.) Die Gitterkonstanten der kubisch flächenzentrierten Elementarzelle sind:

$$\text{AgZnAs:} \quad a_w = 5{,}900 \text{ k X·E.}$$

$$\text{NaZnAs:} \quad a_w = 5{,}900 \text{ k X·E.}$$

Als Röntgendichte erhält man unter der Annahme von 4 Formelgewichten obiger Zusammensetzung 8,04 bzw. 5,20 g/ccm. Die berechneten Intensitäten stimmen mit der Beobachtung vorzüglich überein, wenn man bei NaZnAs die As-Atome (Ionen) in die Punktlage 4 a) und die Na- und Zn-Atome (Ionen) in 4 c) bzw. 4 d) setzt.

Tabelle 1. Auswertung der Pulveraufnahmen von AgZnAs und NaZnAs: Cu-K-Strahlung.

Index	AgZnAs				NaZnAs			
	$\sin^2\Theta$ beob.	$\sin^2\Theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.	$\sin^2\Theta$ beob.	$\sin^2\Theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.
(111)	0,052	0,051	mst	31,5	0.051	0,0511	mst	14,6
(200)	—	0,0680	—	1,0	—	0,0680	—	0,3
(220)	0,138	0,1360	sst	55,0	$0{,}135_5$	0,1363	st	18,7
(311)	0,188	0,1870	m	9,7	0,187	0,1875	m	6,2
(222)	—	0,2040	—	0,2	—	0,2044	—	0,1
(400)	0,272	0,2720	s	6,9	$0{,}271_5$	0,2725	ms	2,9
(331)	0,323	0,3230	s	3,9	0,324	0,3240	ms-s	2,3
(420)	—	0,3400	—	0,2	—	0,3404	—	0,1
(422)	$0{,}409_5$	0,4080	m	13,4	0,410	0,4090	m	5,4
(511) (333)	0,459	0,459	s	3,5	0,460	0,4605	ms-s	2,0
(440)	0,544	0,5440	s	5,4	0,545	0,5450	ms-s	1,9
(531)	0,596	0,5950	s	3,7	0,597	0,5960	ms	2,2
(600) (442)	—	0,6120	—	0,0	—	0,6132	—	0,0
(620)	0,679	0,6800	m	9,0	0,682	0,6820	ms	3,5
(533)	0,730	0,7310	ss	2,0	0,733	0,7320	s-ss	1,1
(622)	—	0,7460	—	0,1	—	0,7440	—	0,0
(444)	0,8175	0,8160	s	3,7	0,818	0,8187	s	1,4
(711) (551)	0,868	0,8670	s	5,4	0,869	0,8680	s	1,5
(640)	—	0,8840	—	0,1	—	0,8850	—	0,0
(642)	$0{,}952_5$	0,9520	mst	43,5	$0{,}954_5$	0,9546	st	15,5

Dagegen ergibt sich interessanterweise bei AgZnAs nur dann eine Übereinstimmung in den Intensitäten, sofern die Ag-Atome in die 4 a)-Lage und die beiden anderen Atomsorten in 4 c) bzw. 4 d) untergebracht werden.

Die interatomaren Abstände sind:

$$(Ag, As)\text{-}Zn = 2{,}55 \text{ ÅE.}$$

$$(Na, Zn)\text{-}As = 2{,}55 \text{ ÅE.}$$

Eine Gegenüberstellung der bisher ermittelten Verbindungen mit Cl-Struktur (bzw. eng verwandter Strukturen) und Mg bzw. Zn als 2wertigem Metall ergibt folgendes Bild (Tabelle 2).

Tabelle 2. Ternäre Cl-Strukturen.

LiMgN	LiMgP	LiMgAs	LiMgSb	LiMgBi	LiZnN	LiZnP	LiZnAs		
	x	(NaMgAs)	x	x		x	NaZnAs	x	
		x	x				(KZnAs)	x	
		C 38-Typ	CuMgSb	CuMgBi			CuZnAs		—
		AgMgAs	C 38-ähnlich				AgZnAs	—	—

— bedeutet: es existiert sicher keine Cl-Verbindung.

Bei den mit x bezeichneten Systemen konnte bisher kein Cl-Typ beobachtet werden. Damit soll allerdings nicht gesagt sein, daß eine entsprechende Verbindung mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann.

Auffallend sind die geringen Unterschiede in den Gitterkonstanten zwischen LiZnAs, NaZnAs und AgZnAs, was dafür spricht, daß das Gitter im wesentlichen durch das Pseudozinkblendegitter (Zn = As) bestimmt ist.

Je metallischer der Charakter der Partner ist, desto leichter kann ein Wechsel in der Besetzung hergestellt werden. Man muß demnach annehmen, daß in AgZnAs die Atome nur mehr wenig ionisiert sind, da im anderen Falle eine unsymmetrische Ladungsverteilung resultieren würde (Zn^{++}-Ag^{+}-As^{3-}). Es liegen hier die gleichen Verhältnisse vor, wie wir sie bereits bei CuMgSb und CuMgBi angetroffen haben[2].

Zusammenfassung.

Es wurden weitere ternäre valenzmäßige Verbindungen mit Flußspatstruktur gefunden; AgZnAs und NaZnAs. Die Gitterkonstante in kX·E. beträgt für beide: $a_w = 5{,}900$.

NaZnAs hat Cl-Struktur mit dem elektronegativen As zwischen Na einerseits und Zn andrerseits, dagegen weist AgZnAs dieselbe Atomverteilung auf wie CuMgSb.

[2] *H. Nowotny* und *W. Sibert*, Z. Metallkunde **33**, 391 (1941).

Über die bei der Zinkstaubdestillation des Benzanthrons entstehenden Kohlenwasserstoffe.

III. Mitteilung: Notiz über Violanthren und Isoviolanthren.

Von

A. Zinke und R. Ott.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 21. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

Die schon lange bekannten Küpenfarbstoffe Violanthron und Isoviolanthron wurden erstmalig von *R. Scholl*[1] und *K. Meyer* mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor zu Hydro-Verbindungen reduziert und diese durch Destillieren über erhitzte Kupferspäne dehydriert. Die hierdurch erhaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe nannte *Scholl* Violanthren (I) bzw. Isoviolanthren (II). *E. Clar*[2] benützte später die schon von *A. Zinke*[3] und *Mitarbeitern* bei Perylenabkömmlingen angewandte Zinkstaubschmelze zur Reduktion der beiden Farbstoffe und gewann so die genannten Kohlenwasserstoffe angeblich in einer Ausbeute von etwa 85%. Isoviolanthren erhielten *Zinke*[4] und *Mitarbeiter* auch bei der Reduktion eines grünen Perylenfarbstoffes nach dem Verfahren von *Scholl*. Vor kurzem konnten wir zeigen[5], daß sich bei der Zinkstaubdestillation des Benzanthrons ebenfalls geringe Mengen von Violanthren und Spuren von Isoviolanthren bilden.

Durch diese Bildungsweise sind experimentelle Beziehungen zwischen den genannten Kohlenwasserstoffen und Benzanthren bzw. Perylen gegeben. *E. Clar*[6] faßt sie als Dibenz-peropyrene auf. Mit Peropyren bezeichnet er eine Verbindung der Formel III, die das Perylen- und Pyrengerüst enthält. Um dies zum Ausdruck zu bringen, nennt er den Kohlenwasserstoff Peropyren, eine Bezeichnung, die unseres Erachtens den erstrebten Zweck nicht erfüllt, denn unter der Vorsilbe Pero wird man wohl kaum das Perylen vermuten. Wenn man schon die Zahl überflüssiger Namen vermehren will, wäre

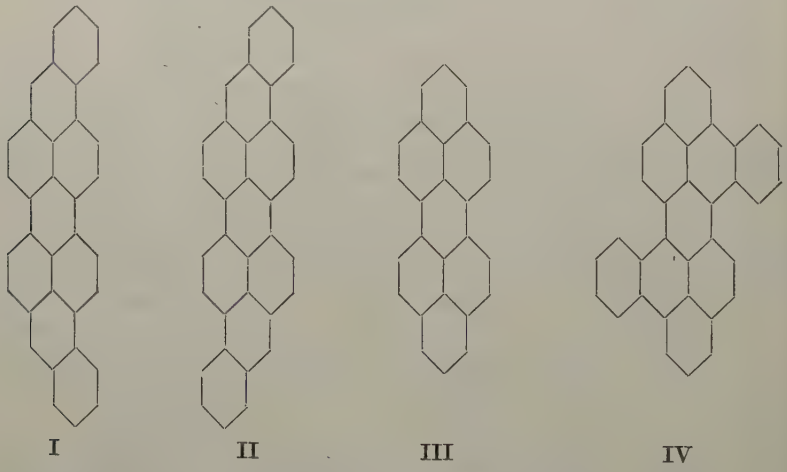
---

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1229 (1934).
[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1645 (1939).
[3] E. P. 199401; Chem. Zbl. **1924 I**, 1869; Mh. Chem. **67**, 196 (1936).
[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 624 (1936).
[5] *A. Zinke* und *R. Ott*, Mh. Chem. **81**, 1137 (1950).
[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 458 (1943).

vielleicht die Bezeichnung Perypyren oder eine Ableitung vom peri-Naphtin- den zweckmäßiger.

Obwohl Violanthren und Isoviolanthren schon längere Zeit bekannt sin d fehlen genauere Angaben ihrer Eigenschaften. Nach *Clar*[6] ist Violanthr en hellrot gefärbt, sein Schmp. im evakuierten Röhrchen liegt bei 478°; es soll auch beträchtlich besser löslich sein als Isoviolanthren. Letzteres ist nach *Clar* von dunkelroter Farbe und schmilzt im evakuierten Röhrch en bei 510°.

Wir haben Violanthren aus einem reinen, kristallisierten Violanthr on der B. A. S. F., das der eine von uns vor vielen Jahren von Prof. D r. *Scholl* erhielt, dargestellt. Als Ausgangsmaterial für Isoviolanthren b e- nützten wir ein nach *A. Zinke*[7] und *Mitarbeiter* über 3,9-Dibenzoy l- perylen gewonnenes Isoviolanthron. Die Zinkstaubschmelze dieser beide n Küpenfarbstoffe lieferte die Kohlenwasserstoffe in sehr reiner Form , jedoch sind die Ausbeuten wesentlich geringer als *Clar*[2] angibt. Sie be- tragen nicht etwa 85%, sondern nur etwa 35%.



I II III IV

In nachstehender Tabelle (S. 725) sind einige Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe verzeichnet.

Die Schmelzpunkte bestimmten wir mit dem von *E. Schwinger*[8] be- schriebenen Apparat, wobei wir als Badflüssigkeit ein Gemisch von Kalium- und Natriumsalpeter verwendeten. Violanthren schmilzt erheb-

[7] Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 323, 330, 799, 2222 (1925).

[8] Mh. Chem. **34**, 977 (1913); mit Hilfe dieses Apparates konnten wir nun auch den Schmp. des Periflanthens (Quaterrylens) [Mh. Chem. **82**, 384 (1951)] bestimmen. Die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Präparate schmelzen bei 516° (unkorr.); auch ihre Mischschmp. liegen bei der gleichen Temp.

	Violanthren		Isoviolanthren	
	Farbe	Fluoreszenz	Farbe	Fluoreszenz
Durch Sublimation erhaltene Plättchen ..	gelbstichig granatrot	—	granatrot	—
Lösung in Benzol und Homologen, Dekalin, Paraffinöl.....	kaum löslich, schwach gelb	intensiv, grün	kaum löslich; schwach rosa	intensiv, grün
Lösung in Nitrobenzol	etwas löslich; goldgelb	rot, schwach	etwas löslich; goldgelb	ohne
Lösung in Chinolin ...	etwas löslich, rotgelb	intensiv, grün	etwas löslich, gelbrot	intensiv; gelbstichig grün
Lösung in konz. Schwefelsäure	blau	—	blau	—
nach Stehen oder Erwärmen	blaustichig grün	—	gelbgrün	—

lich höher als *Clar* angegeben hat; beim Erhitzen im evakuierten Röhrchen färbt es sich ab etwa 370° dunkler, beginnt zu sublimieren und schmilzt bei 498 bis 501° (unkorr.). Der Mischschmp. mit dem bei der Zinkstaubdestillation des Benzanthrons erhaltenen Violanthren[5] liegt bei der gleichen Temperatur. Den Schmp. des Isoviolanthrens fanden wir gleich wie *Clar* bei 510 bis 511°, jedoch dunkelt auch diese Substanz ab etwa 370° und sublimiert später.

Wie aus der obigen Zusammenstellung zu ersehen ist, zeigen die beiden Kohlenwasserstoffe geringe, aber doch deutliche Unterschiede in ihren Eigenschaften. Die Lösungen des Isoviolanthrens in organischen Mitteln sind rotstichiger gefärbt. Das sichtbare Spektrum einer Lösung dieses Kohlenwasserstoffs in Paraffinöl oder Nitrobenzol weist um eine Bande im Grün mehr auf als das des Violanthrens.

Die Lösungen beider Kohlenwasserstoffe in Benzol und Homologen, Anilin, Chinolin, Dekalin, in Benzinen und Paraffinöl fluoreszieren außerordentlich stark grün. Die intensive, auch praktisch verwertete[9] Fluoreszenz der Lösungen von Reduktionsprodukten des Benzanthrons beruht sicherlich auf ihrem Gehalt an Violanthren bzw. Isoviolanthren.

Setzt man Lösungen von Violanthren bzw. Isoviolanthren dem Sonnenlicht aus, so verfärben sie sich schon nach wenigen Tagen. Besonders deutlich zeigt sich die Erscheinung bei Verwendung von Nitro-

[9] I. G. Farbenindustrie AG., DRP. 634329 (1934); Chem. Zbl. **1936 I**, 1312. — E. I. du Pont de Nemours & Co., A. P. 2073622; Chem. Zbl. **1937 II**, 864.

benzol. Die ursprünglich goldgelbe Farbe geht nach etwa 20tägigem Belichten in ein Blau (Violanthren) bzw. Violettblau (Isoviolanthren) über. Außerdem tritt starke rote Fluoreszenz auf.

Zur Isolierung der Reaktionsprodukte wurden Lösungen der Kohlenwasserstoffe (je 0,05 g in je 300 ccm Nitrobenzol), die etwa 4 Wochen der Junisonne ausgesetzt waren, mit Wasserdampf destilliert. Die dunkelvioletten, mit Alkohol angeteigten Rückstände wurden mit 100 ccm 1,5%iger Natronlauge unter Zusatz von 20 ccm Alkohol mit 0,3 g Natriumhydrosulfit in der Hitze verküpt. Das aus dem Violanthren erhaltene Produkt küpte violett mit roter Fluoreszenz, das aus Isoviolanthren entstandene blau mit roter Fluoreszenz. Die Rohprodukte küpen vollständig. Durch Ausblasen der violetten Küpe erhielten wir einen in konz. Schwefelsäure violett löslichen, aus der Küpe des Isoviolanthrenproduktes einen im gleichen Mittel blau löslichen Farbstoff. Die beiden Verbindungen gleichen dem Violanthron bzw. Isoviolanthron, jedoch unterscheiden sich die Lösungen in Nitrobenzol etwas in den Farbtönen.

Beim Ausblasen von Küpen der gereinigten Produkte zeigen sich deutliche Unterschiede. Aus der violetten, dunkelrot fluoreszierenden und violett schäumenden Küpe des Violanthrenproduktes fällt der Farbstoff in violettstichig blauen Flocken aus. Die Küpe des Isoviolanthrenproduktes ist blau mit schwacher roter Fluoreszenz, schäumt blau, beim Ausblasen scheiden sich violette Flocken ab. Auch hierin gleichen die beiden Produkte dem Violanthron bzw. Isoviolanthron, sie sind jedenfalls mit diesen identisch. Ihre Entstehung beim Belichten der Lösungen der Kohlenwasserstoffe ist durch eine photochemische Oxydation bedingt. Die Lichtempfindlichkeit des Benzanthrens ist demnach auch bei diesen Dibenzanthrenen noch vorhanden, während sie, wie wir durch einen Parallelversuch feststellen konnten, dem isomeren Kohlenwasserstoff IV[10] fehlt. Vielleicht ist dieses unterschiedliche Verhalten dadurch bedingt, daß im Violanthren bzw. Isoviolanthren die reaktionsfähigen 10-Stellungen des Benzanthrens unbesetzt, hingegen bei IV zur Ringverknüpfung verbraucht sind.

---

[10] In der II. Mitteilung dieser Reihe [Mh. Chem. **81**, 1137 (1950)] ist der Schmp. dieser Verbindung irrtümlich mit 348° (korr.) statt 341,5 bis 342,5° (korr.) [Mh. Chem. **81**, 878 (1950)] angegeben.

Über den Angriff von Chlor auf Mangansilikate.

Von

N. Konopik und H. Schurk[1].

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 23. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Für die Frage der quantitativen Rückgewinnung von Mangan aus niederprozentigen Mn-haltigen Schlacken durch Chlorierung[2] war die Kenntnis über das Verhalten der einzelnen in diesen Schlacken möglichen Mn-Verbindungen gegenüber Chlor notwendig. Als solche sind neben metallischem Mangan (frei oder legiert) Mn-Oxyde verschiedener Wertigkeit und Mn-Silikate[3] zu erwarten.

Was die Mn-Oxyde angeht, hat in einer umfassenden Arbeit *R. Wasmuht*[4] (I) neben anderen Metalloxyden auch MnO im Chlorstrom untersucht. Die Einwirkung von Chlorgas auf höhere Mn-Oxyde (MnO_2, Mn_3O_4) sowie auf $MnCO_3$ hat neuerdings *E. Hayek*[5] (II) beschrieben.

Wir wir bei unseren Untersuchungen feststellen konnten, hängen die Chlorierergebnisse sehr stark von den gewählten *Bedingungen* ab (Korngröße und Lagerung des Materials, Einwaage, Gasgeschwindigkeit und Dauer der Einwirkung), so daß ein Vergleich der in verschiedenen Laboratorien gefundenen Werte nur bei genauester Angabe der eingehaltenen Bedingungen

---

[1] Teilauszug aus der Dissertation *H. Schurk*, Universität Wien (1950).

[2] Die Ergebnisse der Schlackenchlorierungen werden demnächst in der Österr. Chemiker-Ztg. veröffentlicht.

[3] *H. Remy*, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 2./3. Aufl., Bd. II, S. 214, 247. Leipzig. 1942. — *M. Perutz*, Mineral. Mag. J. mineral. Soc. **24**, 573 (1937); s. auch Chem. Zbl. **1937 II**, 3587. — *C. W. Carstens* und *K. Kristoffersen*, Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Beil.-Bd. (Abh.) Abt. A **62**, 163 (1931); s. auch Chem. Zbl. **1931 I**, 2529. — *J. H. Whiteley* und *A. F. Hallimond*, J. Iron Steel Inst. **99**, 199 (1919); s. auch Chem. Zbl. **1920 IV**, 743 (Referent: *K. Dornhecker*). — *E. Tacconi*, ref. in Chem. Zbl. **1915 I**, 396.

[4] Z. angew. Chem. **43**, 98 (1930).

[5] Berg- u. hüttenmänn. Mh. **93**, 87 (1948).

möglich ist. So werden z. B. nach (I) bei 500° und einer Einwaage von 1 g MnO nach 1 Std. 23% des vorhandenen Mangans in $MnCl_2$ übergeführt, nach (II) dagegen bei 500° und zweistündiger Dauer 58%. Ein Vergleich der Meßergebnisse kann nicht durchgeführt werden, da im ersten Falle Angaben über die Gasgeschwindigkeit (Chlorüberschuß), Korngröße und Lagerung des Materials fehlen, im zweiten Falle diejenigen über Mn-Gehalt der Ausgangssubstanzen, Korngröße und Lagerung des Materials und schließlich über die Einwaage. Überdies kann man von einer Chlorierung des MnO nur im weiteren Sinne sprechen, da sich dieses bei höheren Temperaturen in höhere Mn-Oxyde umwandelt[6]. Diese höheren Mn-Oxyde sind nach (II) etwas schwerer chlorierbar als MnO, während $MnCO_3$ sich leichter als MnO in $MnCl_2$ umwandeln läßt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß — unter entsprechenden Bedingungen — die verschiedenen Mn-Oxyde schon bei relativ tiefen Temperaturen durch Chlor in $MnCl_2$ übergeführt werden können.

Dagegen fehlen bisher *quantitative Angaben für die Einwirkung von Chlor auf silikatische Mn-Verbindungen. Wasmuht*[7] hat nur die Gewichtszunahmen von Rhodonit und Tephroit im Chlorstrom zwischen 200 und 550° bzw. 200 und 400° bestimmt (Einwaage 1 g, Einwirkungsdauer 1 Std.) und daraus geschlossen, daß Rhodonit bis 550° praktisch nicht angegriffen wird, während bei Tephroit ab 350° ein geringer Angriff zu beobachten ist. Versuche bei höheren Temperaturen wurden nicht ausgeführt.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin, den Angriff von Chlorgas auf die beiden oben genannten Mn-Silikate bei höheren Temperaturen als 500° zu untersuchen.

I. Die Chlorierung von Rhodonit ($MnSiO_3$).

1. Über das *Verhalten von Rhodonit beim Erhitzen* liegen folgende Angaben vor. *E. Voos*[8] fand, daß synthetisches $MnSiO_3$ sich bei Gegenwart von geringen Mengen Sauerstoff (also z. B. beim Erhitzen im Wasserstrahlvak.) schon bei 350° unter Bildung von Mn_2O_3 zu zersetzen beginnt und daß oberhalb von 850° Mn_3O_4 ($Mn_2^{II}[Mn^{IV}O_4]$) entsteht. Untergeordnet ist also auch mit der Chlorierung oxydischer Phasen zu rechnen. — *J. A. Hedvall*[9] hat bereits im Jahre 1925 auf die Umsetzung von Erdalkalioxyden mit natürlichem Rhodonit in fester Phase hingewiesen (mit CaO bei 565°, mit SrO bei 465° und mit BaO bei 355°) und als schematischen Reaktionsverlauf zunächst die Gleichung

$$CaO + MnSiO_3 = CaSiO_3 + MnO$$

[6] *R. Wasmuht*, loc. cit. S. 100.
[7] *R. Wasmuht*, loc. cit. S. 126.
[8] Z. anorg. allg. Chem. **222**, 212 (1935).
[9] Ref. in Chem. Zbl. **1925 II**, 1946.

aufgestellt. In einer neueren Arbeit[10] zieht er auf Grund experimenteller Befunde bis 800° die Reaktion

$$CaO + MnSiO_3 = CaMnSiO_4,$$

also die Bildung von Orthosilikat, vor; die bei 900° auftretenden beachtlichen Mengen MnO sind auf Zersetzung des Orthosilikates zurückzuführen. Da natürlicher Rhodonit stets mit Calciumkarbonat verunreinigt ist, sind auch bei unseren Versuchen Umsetzungen dieser Art zu erwarten. Einen Hinweis dafür liefert folgender von uns durchgeführter qualitativer Versuch: Beim Erhitzen von Rhodonitpulver in O_2-*freier* Atmosphäre (in nach *Meyer* und *Ronge*[11] gereinigtem N_2) bräunt sich bereits bei 500° das vordem hellrosa gefärbte Pulver irreversibel.

2. Die *Strukturformel* von Rhodonit kann bis heute noch nicht mit voller Sicherheit angegeben werden[12]. Während man lange Zeit das Mineral zu der Klasse der Pyroxene (SiO_3-Ketten) zählte, neigt man heute auf Grund der Ähnlichkeit mit Wollastonit ($CaSiO_3$) dazu, eher eine inselartige Struktur der Anionen, also Systeme aus diskreten Ringen mit drei oder sechs Si-Atomen anzunehmen[13]. Für Inselstrukturen im Vergleich zur unendlichen Kette wäre wohl eine leichtere Angreifbarkeit zu erwarten, insbesondere wenn der Angriff über eine primäre Oxydbildung verläuft.

Experimentelles.

Natürlich vorkommender Rhodonit wurde uns vom Mineralogisch-petrographischen Institut der Universität Wien freundlicherweise zur Verfügung gestellt[14]. Der Fundort ist Långban in Schweden.

Wir haben daraus besonders reine Stücke ausgewählt, das Material in einer Achatmühle gemahlen und über ein DIN-40-Sieb (Korngröße $< 0{,}15$ mm) gesiebt. Die Analyse[15] ergab:

	Gef.	Ber. für $MnSiO_3$
SiO_2....	40,30	45,85 Gew.-%
MnO ...	35,68	54,15 „
Fe_2O_3...	4,00	— „

An Verunreinigungen lagen ferner Ca- und Mg-Karbonat vor.

---

[10] *J. A. Hedvall* u. a., Z. anorg. allg. Chem. **248**, 229 (1941).

[11] *F. R. Meyer* und *G. Ronge*, Angew. Chem. **52**, 637 (1939).

[12] *H. Strunz*, Mineralogische Tabellen, 2. Aufl., S. 195f. Leipzig. 1949.

[13] Herr Pd. Dr. *F. Raaz*, Mineral.-petrograph. Inst., und Herr Pd. Dr. *J. Zemann*, Mineralog. Inst., beide Universität Wien, gaben uns in freundlicher Weise Gelegenheit zu einer Diskussion bezüglich der Struktur von Rhodonit.

[14] Hierfür sprechen wir Herrn Prof. Dr. *H. Leitmeier* auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aus.

[15] Bezüglich der verwendeten Analysenmethoden siehe *H. Schurk* und *N. Konopik*, Österr. Chemiker-Ztg. **51**, 63 (1950).

Chlorierbedingungen. Die verwendete Apparatur war dieselbe wie bei den später ausgeführten Schlackenchlorierungen und wird dort beschrieben[2]. Untersucht wurde im Temperaturbereich von 500 bis 900° in Abständen von je 100°. Alle Einwaagen betrugen 0,25 g. Die Chlorierungsdauer wurde auf 2 Stdn. und der Chlorstrom auf 100 Blasen/Min. festgelegt. Das Chlorgas wurde einer Bombe ohne weitere Reinigung entnommen und über H_2SO_4 getrocknet.

Zur Feststellung des *Chlorierungsgrades* wurden bestimmt:

a) Die Gewichtsveränderung der *Einwaage* nach der Chlorierung (Wägen unter Luftabschluß).

b) Der Mn-Gehalt (nach dem Wismutatverfahren[15]) des wäßrigen Auszuges aus der chlorierten Einwaage; er liefert den Mn-Anteil im nicht verflüchtigten $MnCl_2$.

c) Mn-Gehalt des extrahierten Rückstandes der Einwaage (Aufschluß mit HF, Titration wie unter b); er liefert die Menge des nicht chlorierten Mangans.

d) Chlorionengehalt des wäßr. Auszuges (Titration mit $AgNO_3$-Lösung und Dichlorfluorescein als Indikator[16]) zur Bestimmung der Gesamtchlorierung, die auch andere Metalle außer Mn ergreift.

Die Veränderungen der festen Phase durch die fortschreitende Chlorierung wurden visuell und mikroskopisch verfolgt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 enthalten. Tabelle 1 gibt die Mn-Bilanz, Tabelle 2 die Chlorbilanz wieder.

Tabelle 1.

T (° C)	Gewichtsveränderung in % Einwaage	Mn im Wasserauszug Gew.-%	Mn im Rückstand Gew.-%	Gesamtes chlor. Mn Gew.-%	Differenz	Mn verfl. Gew.-%
500	+ 1,02	1,63	97,5	2,5	19,4	0,87
600	+ 3,83	10,9	78,1	21,9	29,9	11,0
700	+ 11,64	39,2	48,2	51,8	22,0	12,6
800	+ 16,29	60,0	26,2	73,8	14,8	13,8
900	— 12,67	23,5	11,4	88,6		65,1

Tabelle 2.

T (° C)	Cl^- im Wasserauszug mg	Cl^- für Mn^{2+} im Wasserauszug mg	Cl^- nicht an Mn gebunden mg	Differenz
500	23,2	1,4	21,8	
600	32,7	9,7	23,0	1,2
700	63,3	35,0	28,3	5,3
800	88,5	53,6	34,9	6,6
900	57,5	20,9	36,6	1,7

[16] *K. Fajans* und *O. Hassel*, Z. Elektrochem. **29**, 495 (1923). — Siehe auch *N. Konopik* und *R. Fiala*, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 12 (1949).

Erläuterungen zu den Tabellen. Alle Angaben von Tabelle 1 in Gewichtsprozent Mn beziehen sich auf die jeweils in der Einwaage von 250 mg enthaltenen 69,7 mg Mn = 100%. Die Zahlenwerte in Tabelle 2 sind in Milligrammen ausgedrückt.

Aus Tabelle 1 ist zu ersehen:

Kolonne 2: Die Gewichtszunahme bis 800° ist vorzüglich auf Bildung von $MnCl_2$ — vermutlich aus Oxyden — zurückzuführen (siehe Ergebnisse), wobei 1 Sauerstoff (16) durch 2 Cl (71) ersetzt wird. Die Chlorierung der Begleitstoffe, SiO_2 wird ja nicht angegriffen, fällt nicht so sehr ins Gewicht: 1 CO_3 (60) gegen 2 Cl (71), ebenso nicht die bei diesen Temperaturen noch geringe Verdampfung von $MnCl_2$. Soweit $FeCl_3$ (Sdp. 319° C) entsteht, dampft dies schon bei den tiefsten Temp. ab[17]. Die starke Gewichts*ab*nahme bei 900° dagegen ist auf die starke Zunahme der Verflüchtigung von $MnCl_2$ (Sdp. 1190° C) zurückzuführen.

Kolonne 3: Der Mn-Gehalt der wäßr. Phase nimmt zunächst mit steigender Temp. zu. Die starke Abnahme bei 900° ist wiederum auf das bei dieser Temp. in großem Umfange einsetzende Verdampfen von $MnCl_2$ zurückzuführen.

Kolonne 4 und 5: Der Mn-Gehalt im Rückstand nimmt mit steigender Temp. laufend ab, die Bildung von $MnCl_2$ zu.

Kolonne 6: Betrachtet man die Steigerung der $MnCl_2$-Bildung von 100 zu 100°, so ist der größte Zuwachs zwischen 600 und 700° zu verzeichnen.

Kolonne 7: Während die verflüchtigten Mengen — vermutlich wegen mechanischer Behinderung sowie nicht genügender Chlorierdauer — zwischen 600 und 800° ungefähr konstant bleiben, werden bei 900° schon 65,1 Gew.-% Mn, das sind 73,5% des gesamten chlorierten Mangans, verdampft.

Aus Tabelle 2 ist zu ersehen:

Kolonne 2: Die im Wasserauszug gefundenen Chlormengen verteilen sich auf entstandenes, aber noch nicht verdampftes $MnCl_2$, sowie $CaCl_2$ und $MgCl_2$ (durch Chlorieren der Karbonatverunreinigung gebildet). Der Chlorgehalt des verflüchtigten $MnCl_2$ ist dabei natürlich nicht erfaßt, ebenso nicht der von $FeCl_3$.

Kolonne 3: Enthält den Anteil Chlor, der auf das im wäßr. Auszug befindliche Mn entfällt.

Kolonne 4 und 5: Sagen etwas über die Chlorierung der übrigen Bestandteile aus. Wie man sieht, werden hierfür mit steigender Temp. steigende Mengen an Chlor verbraucht, wobei zwischen 800 und 900° — kenntlich an der nur mehr geringen Zunahme — offenbar Sättigung erreicht wird.

Abb. 1 (ausgezogene Kurven) gibt die wichtigsten Daten von Tabelle 1 graphisch wieder.

Ergebnisse der Chlorierung: Das von Säuren nicht angreifbare, silikatisch gebundene Mn im Rhodonit wird bei steigender Temperatur in immer größerem Prozentsatz in wasserlösliches $MnCl_2$ verwandelt, das zum Teil verdampft und sich an den kälteren Stellen der Apparatur in praktisch weißen Kristallen wieder niederschlägt. Da das hellrosa gefärbte Rhodonitpulver im Laufe der Chlorierung braun wird, sind folgende Möglichkeiten der Umsetzung in Betracht zu ziehen:

a) Primäre Bildung von Mn-Oxyden; diese werden sekundär durch

[17] *R. Wasmuht*, loc. cit. S. 99.

Chlor gespalten; der dabei freiwerdende Sauerstoff setzt sich mit weiterem Silikat zu Oxyd (Mn_2O_3) um.

b) Entstehung von Orthosilikaten nach Punkt 2 des vorigen Abschnittes, von denen wegen der Inselstruktur der SiO_4^{4-}-Ionen eine geringere Resistenz gegenüber Chlor zu vermuten ist (siehe II). Da der verwendete Chlorstrom aus apparativen Gründen nicht sauerstoff-*frei* zur Anwendung kommen konnte, ist wahrscheinlich mit einer Überlagerung von a und b zu rechnen.

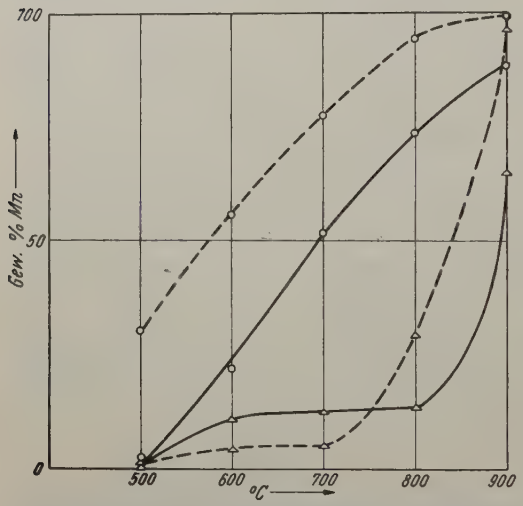


Abb. 1. Angriff von Chlor auf Rhodonit (———) und Tephroit (-------) in Abhängigkeit von der Temperatur. o Gesamtes chloriertes Mangan Gew.-%, △ verdampftes Mangan Gew.-%

Die Versuchsserie zeigt also, daß Rhodonit sich bei höheren Temperaturen mit Chlorgas ohne weiteres aufschließen läßt. Durch Temperatursteigerung oder durch Anwendung längerer Chlorierzeiten sowie bei beweglicher Lagerung des zu chlorierenden Materials kann man zweifellos noch höhere, wenn nicht überhaupt quantitative Ausbeuten erzielen. —

II. Chlorierung von Tephroit (Mn_2SiO_4).

Die Struktur von Tephroit ist erst kürzlich ermittelt worden[18]. Das Mineral gehört demnach — wie aus der Zusammensetzung zu erwarten — zu der Olivingruppe, das heißt im Kristallverband liegen inselartige SiO_4^{4-}-Ionen vor, die allseitig von Mn^{2+}-Ionen umgeben sind. Die Löslichkeit von Tephroit in Säuren geht auf diesen Aufbau zurück. Auch gegen Chlor war eine geringere Beständigkeit als bei Rhodonit zu erwarten, was von *Wasmuht* qualitativ bereits festgestellt wurde[19].

Experimentelles.

Der zur Verfügung stehende Tephroit[20] aus Franklin Furnace, New

[18] *H. O'Daniel* und *L. Tscheischwili*, Z. Kristallogr. **105**, 273 (1944); s. auch Chem. Abstr. **39**, 5148[6] (1945).

[19] *R. Wasmuht*, loc. cit. S. 126.

[20] Die liebenswürdige Überlassung verdanken wir Herrn Hofrat Prof. Dr. *H. Michel*, Vorstand der Mineralog. Abt. des Naturhistorischen Museums.

Jersey, USA., war zusammen mit Zinkit und Franklinit in Calcit eingebettet und daher mit folgenden Verbindungen verunreinigt: ZnO, (Fe, Mn, Zn) $(FeO_2)_2$, $CaCO_3$.

Nach Zerkleinerung wurden auf Grund der verschiedenen Farben der Mineralien die rötlichbraunen Tephroitkristalle ausgesucht; besonders sorgfältig wurde auf Trennung von Franklinit geachtet, der Mn in oxydischer Form enthält. Die ausgesuchten Kristalle wurden unter dem Mikroskop überprüft, dann feinvermahlen und über ein DIN-40-Sieb gesiebt. Die Analyse ergab:

SiO_2 .... 18,08 (theoretisch für Mn_2SiO_4: 29,75) Gew.-%
MnO .... 40,68 („ „ „ 70,25) „ .

Verunreinigt war das Pulver vor allem durch Zinkit und in geringem Maße durch Calcit und Eisen.

Die Chlorierbedingungen waren dieselben wie bei Rhodonit (siehe S. 730). Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 3 und Abb. 1 (strichliert) eingetragen.

Tabelle 3.

T (° C)	Gewichtsveränderung in % Einwaage	Mn im Wasserauszug Gew.-%	Mn im Rückstand Gew.-%	Gesamtes chlor. Mn Gew.-%	Verfl. Mn Gew.-%
500	— 3,2	28,8	69,8	30,2	1,4
600	— 7,6	51,8	44,1	55,9	4,1
700	— 9,4	72,5	22,3	77,7	5,2
800	— 20,7	65,2	5,5	94,6	29,4
900	— 68,4	2,7	0,8	99,2	96,5

Aus Tabelle 3 ist zu ersehen:

Kolonne 2: Es erfolgt im Gegensatz zu Rhodonit eine stetige Gewichtsabnahme. Neben dem Ersatz von Sauerstoff durch Chlor und der Verflüchtigung von gebildetem $MnCl_2$ ist nämlich auch die Chlorierung von ZnO (Hauptverunreinigung) und von $CaCO_3$, sowie das teilweise Verdampfen von $ZnCl_2$ (Sdp. 732° C) zu berücksichtigen. Das starke Einsetzen der Verflüchtigung von $MnCl_2$ zwischen 800 und 900° ist auch hier gut ersichtlich.

Alle anderen Kolonnen sind, abgesehen von den Zahlenwerten, mit denen von Tabelle 1 vergleichbar. Der größte Zuwachs an gebildetem $MnCl_2$ ist schon zwischen 500 und 600° zu verzeichnen. Dagegen steigt wie bei Rhodonit die Verflüchtigung bei 900° sprunghaft an[21].

Ergebnisse der Chlorierung: Die Erwartungen hinsichtlich der leichteren Angreifbarkeit von Tephroit durch Chlor wurden voll bestätigt. Auch bei den Versuchen mit Tephroit färbt sich im Verlaufe der Chlorierung das zu Anfang hellbraunrosa gefärbte Pulver dunkel. Die mikroskopische Untersuchung des Rückstandes nach der Chlorierung bei 500° zeigte das Vorliegen weißer, bräunlicher und schwarz gefärbter Teilchen. Im

[21] Über die Verflüchtigung von $MnCl_2$ im Chlorstrom siehe *N. Konopik* und *H. Schurk*, Mh. Chem. 82 (1951).

Verlaufe der Chlorierungen bei höheren Temperaturen nahm die Zahl der letzteren beständig ab, um bei 900° praktisch Null zu werden. — Auch beim Tephroit dürfte daher die chlorierende Spaltung über intermediär gebildete Mn-Oxyde erfolgen.

Zusammenfassung.

Die beiden Mangansilikate Rhodonit ($MnSiO_3$) und Tephroit (Mn_2SiO_4) lassen sich durch Chlorgas bei höheren Temperaturen (500 bis 900°) weitgehend bzw. quantitativ in wasserlösliches $MnCl_2$ überführen, das entsprechend seinem Sättigungsdruck verdampft. Tephroit ist im Einklang mit seiner Struktur leichter angreifbar als Rhodonit.

Über Ammoniakate, welche nur im überkritischen Gebiete des Ammoniaks beständig sind.

Von

G. F. Hüttig und **O. Kollmann.**

Aus dem Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Zwecks Feststellung der im stabilen Zustand existenzfähigen Ammoniakate eines Salzes und zwecks Umgrenzung deren Existenzgebiete innerhalb des Temperatur ($= t$)/Druck ($= p$)-Diagrammes (vgl. z. B. Abb. 4) haben *W. Biltz* und Mitarbeiter[1] die Methoden des isothermen (vgl. z. B. die Darstellung in Abb. 3) oder des isobaren Abbaues angewendet. In dem t/p-Diagramm bilden sich die Bedingungen, unter denen ein bestimmtes Ammoniakat *gleichzeitig* mit seinem nächst niederen Abbauprodukt beständig ist, auf Kurven (Isochoren) ab, wohingegen das Existenzgebiet eines Ammoniakates für sich allein durch die Flächen dargestellt wird, die zwischen je zwei benachbarten Isochoren liegen. Entsprechend dem *Nernst*schen Wärmesatz in seiner näherungsweisen Anwendung kann aus der experimentellen Feststellung eines einzigen Isochorenpunktes nicht nur der Verlauf der übrigen Isochoren näherungsweise angegeben werden, sondern auch die ungefähre Wärmetönung Q, welche bei der Bildung des Ammoniakates aus seiner nächst niederen Abbauverbindung frei wird. Stellt man die thermochemische Gleichung so auf, daß sie sich auf 1 Mol des addierten NH_3 bezieht, so wird diese Wärmetönung $= Q$ um so kleiner sein, je weiter nach links die Isochore in dem t/p-Diagramm liegt.

Die in der Abb. 4 gegebene Darstellung bezieht sich auf das System $FeCl_2/NH_3$. Hierbei sind die bei einem $p_{NH_3} < 1$ Atm. aufgenommenen

---

[1] Vgl. z. B. *W. Biltz* und *G. F. Hüttig*, Z. anorg. allg. Chem. **109**, 89, 111 (1919).

Beobachtungen von *W. Biltz* und *G. F. Hüttig* ausgeführt worden. Wir können auf dieser Grundlage feststellen, daß es im stabilen Zustand nur die Verbindungen des $FeCl_2$ mit 1 bzw. 2 bzw. 6 NH_3 und natürlich das flüssige NH_3 gibt, wohingegen im stabilen Zustand die Verbindungen des $FeCl_2$ mit 3 bzw. 4 bzw. 5 NH_3 und ebenso alle Verbindungen mit einem *größeren* Gehalt als 6 NH_3 nicht existenzfähig sind. Die Instabilität müssen wir uns so vorstellen, daß die hiervon betroffenen Konfigurationen

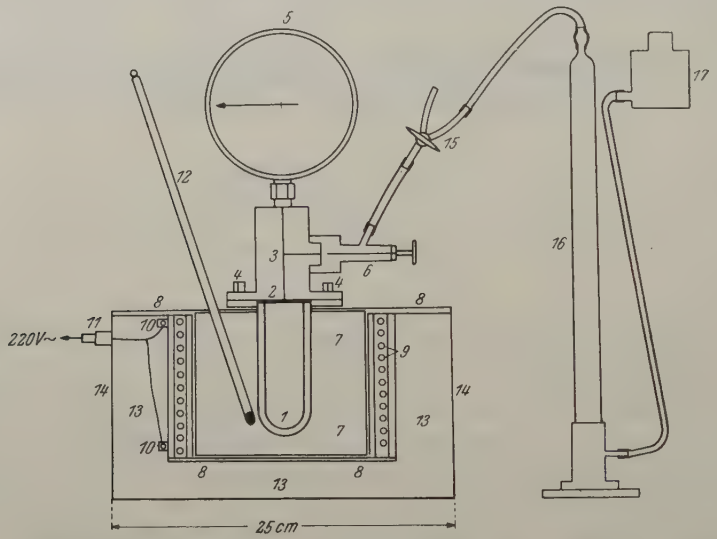


Abb. 1. Versuchsanordnung zum messenden Abbau von Ammoniakaten im überkritischen Gebiete des Ammoniaks: *1* = Reaktionsraum (Autoklav). — *2* = Bleidichtung. — *3* = Kopf des Autoklaven mit Bohrungen zum Ventil-Manometer. — *4* = vier Halteschrauben. — *5* = Manometer (1 bis 250 atü). — *6* = Nadelventil. — *7* = Aluminiumblock. — *8* = Asbestpappe. — *9* = Heizwicklung aus Kanthaldraht. — *10* = elektrische Anschlüsse. — *11* = Anschluß an die 220-V-Leitung. — *12* = Thermometer. — *13* = Abschirmung aus Kieselgur und Magnesia. — *14* = Blechbehälter. — *15* = Dreiweghahn. — *16* = Gasbürette. — *17* = Niveaugefäß.

(z. B. das $FeCl_2 \cdot 5\,NH_3$) einen Zersetzungsdruck haben, der höher ist als derjenige einer ammoniakreicheren Verbindung (z. B. des $FeCl_2 \cdot 6\,NH_3$), so daß selbst bei einer Bildung der instabilen Verbindung diese disproportionieren müßte in eine stabile ammoniakreichere (bei dem gewählten Beispiel das $FeCl_2 \cdot 6\,NH_3$) und eine stabile ammoniakärmere (hier das $FeCl_2 \cdot 2\,NH_3$) Verbindung. Das ist gleichbedeutend mit der Feststellung, daß keine Verbindung als thermodynamisch stabile Verbindung existieren kann, wenn deren Q kleiner ist als dasjenige einer ammoniakreicheren Verbindung. Aus der gleichen Überlegung heraus kann es keine stabilen Ammoniakate geben, deren Q kleiner ist als die Verdampfungswärme des flüssigen NH_3, also kleiner als etwa 6000 bis 4000 cal.

Diese letztere Aussage läßt allerdings die Möglichkeit offen, daß sie nicht mehr gilt, wenn man in die Betrachtung Temperaturgebiete einbezieht, welche oberhalb der kritischen Temperatur des Ammoniaks ($t = +130°$ C, $p = 115$ Atm.) liegen. Hier gibt es keine flüssige Phase mehr, sie kann also hier auch nicht als Konkurrent um die Stabilität der Ammoniakate auftreten. In diesem „überkritischen" Gebiet wäre also auch eine stabile Existenzfähigkeit von höheren Ammoniakaten mit einem $Q < 4000$ cal denkbar. Ja, sogar die Möglichkeit, daß es

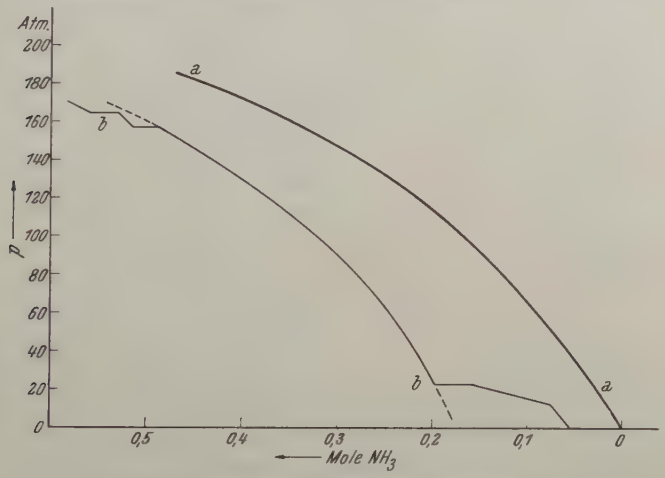


Abb. 2. Beispiele von isothermen Abbaukurven.

hier Ammoniakate mit negativem Q gibt, also Ammoniakate, deren Bildung aus den bekannten stabilen Ammoniakaten nach einer endothermen Additionsreaktion verläuft, ist nicht von vornherein auszuschließen. Mit der experimentellen Prüfung dieser Aspekte beschäftigt sich die vorliegende Mitteilung.

Die gemeinsam mit *W. Dauschan*[2] entwickelte Versuchsanordnung ist in der Abb. 1 schematisch gezeichnet und erläutert. Um eine Versprödung des Autoklaven bei tiefen Temperaturen zu vermeiden, wurde dieser aus KMO-Sonderstahl der Fa. Gebr. Böhler in Kapfenberg hergestellt. Nach Fertigbau wurde die Anlage auf hohe Zug- und Druckfestigkeit vergütet. Um in den kleinen Räumen, welche aus dem Heizblock herausragen, eine Kondensation des Ammoniaks zu verhindern, bestrahlte eine Elektroplatte mit ihrer ganzen Fläche den Kopf des Autoklaven und das Manometer bei allen Versuchen in der gleichen Weise, so daß die Temperatur an der kältesten Stelle des Gerätes 140° C nicht unterschritt.

Zwecks Eichung dieser Anordnung wird in den Autoklaven ein Glaskörper eingelegt, der gleich ist dem Volumen von Gefäß plus Einwaage der nachfolgenden eigentlichen Messung. In dem Autoklaven wird bei der Temperatur

[2] Vgl. die nachfolgende Abhandlung.

der festen Kohlensäure eine solche Menge von weitgehend gereinigtem und getrocknetem NH_3 eingeführt, daß nach Anschluß des Autoklaven und Anheizen auf etwa 200° sich ein Druck von größenordnungsmäßig 200 Atm. (= physikalische Atmosphären) einstellt. Nun wird bei konstanter Temperatur (= t) der Ammoniak in gemessenen Portionen (Gasbürette mit einem mit NH_3 gesättigten Paraffinöl als Verschlußflüssigkeit) abgelassen und nachher jedesmal der zugehörige Wert p am Manometer abgelesen. Wenn auf diese Weise der gesamte Überdruck aus dem Autoklaven beseitigt ist, so kann man die Ergebnisse in einer Kurve darstellen, wie sie beispielsweise in der Abb. 2 als Kurve a gezeichnet ist. In dieser Abb. 2 ist auf der Abszisse die jeweils in der Apparatur enthaltene Anzahl Mole NH_3 aufgetragen und auf der Ordinate der bei einer Temperatur $t = 208°$ C beobachtete zugehörige Druck in Atm. Die so ermittelte „Eichkurve" a stimmt mit dem aus einer modifizierten *van der Waals*schen Gleichung errechneten Verlauf gut überein.

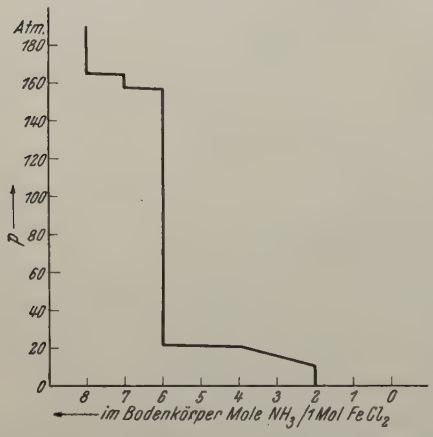


Abb. 3. Veränderung des an das $FeCl_2$ gebundenen NH_3-Gehaltes (Mole NH_3/1 Mol $FeCl_2$) im Verlaufe des bei 208° durchgeführten isothermen Abbaues.

Nachdem die Eichkurve a aufgenommen worden war, wurde der Versuch in der gleichen Weise wiederholt, jedoch vor der Füllung des Autoklaven mit NH_3, in diesem Fall 3,630 g $FeCl_2$, in einem offenen Wägegläschen eingeführt. Das $FeCl_2$ wurde in der gleichen Weise hergestellt, wie es bei *W. Biltz* und *G. F. Hüttig* (loc. cit.) beschrieben ist. Als Ergebnis dieser Versuchsreihe resultierte die in der Abb. 2 gezeichnete Kurve b. Durch Vergleich der Kurve b mit der Eichkurve a kann für jeden Druck angegeben werden, wie groß der Gehalt der in dem festen Bodenkörper enthaltenen Menge NH_3 war. Charakteristisch für den Verlauf des Abbaues sind die horizontalen Kurvenäste, welche das Vorhandensein zweier fester Phasen konstanter Zusammensetzung bezeichnen. Da die Lage einer Gesamtkurve durch etwa 140 experimentell bestimmte Punkte festgelegt ist, so sind auch die relativ kurzen Horizontalen in der linken oberen Ecke der Abb. 2 durch je 6 bis 7 Punkte belegt.

Auf der Grundlage der Abb. 2 sind in der Abb. 3 auf der Abszisse die Anzahl Mole NH_3 pro 1 Mol $FeCl_2$ eingetragen, welche bei $t = 208°$ und dem auf der Abszisse aufgetragenen Druck = p (Atm.) in dem Bodenkörper enthalten waren. Der sich so ergebenden bekannten Treppenkurve entnimmt man, daß außer den bereits bekannten $FeCl_2$-Ammoniakaten *in dem überkritischen Gebiet auch noch ein* $FeCl_2 \cdot 8\,NH_3$ *und ein* $FeCl_2 \cdot 7\,NH_3$ *existenzfähig ist.*

Die gleichen Versuchsreihen, wie sie vorangehend (Abb. 1 bis 3) für $t = 208°$ beschrieben sind, wurden mit den prinzipiell gleichen Ergebnissen auch bei 195, 204, 219, 244 und 275° ausgeführt. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind in der ersten Kolonne diese Temperaturen verzeichnet, in der zweiten Kolonne der Zersetzungsdruck $p_{8 \rightarrow 7}$, bei welchem das $FeCl_2 \cdot 8\,NH_3$ in das $FeCl_2 \cdot 7\,NH_3$ und in der dritten Kolonne der Zersetzungsdruck $p_{7 \rightarrow 6}$, bei welchem das $FeCl_2 \cdot 7\,NH_3$ in das altbekannte $FeCl_2 \cdot 6\,NH_3$ übergeht.

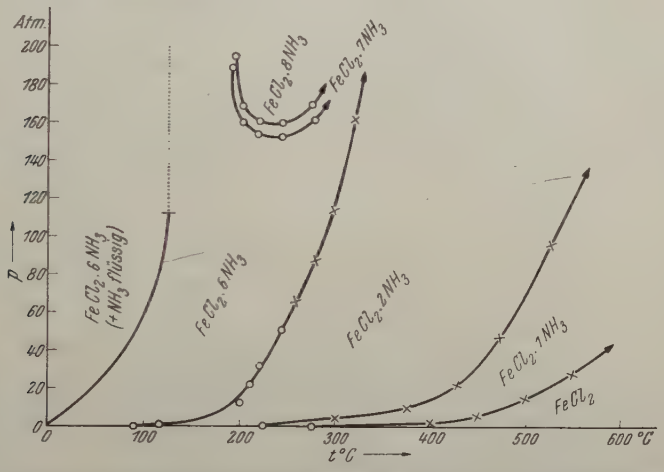


Abb. 4. Die Isochoren (Existenzgebiete) des Systems $FeCl_2/NH_3$. O = Beobachtungen von *Biltz* und *Hüttig* (loc. cit.; da alle Beobachtungen unterhalb $p = 1$ Atm. vorgenommen worden sind, liegen diese Punkte praktisch in der Abszisse). — × = die mit Hilfe des *Nernst*schen Wärmetheorems aus den *Biltz-Hüttig*schen Beobachtungen errechneten Werte. — ● = hier erstmalig mitgeteilte Beobachtungen von *Hüttig* und *Kollmann*.

Tabelle 1. Zersetzungsdrucke der nur im überkritischen Gebiete beständigen Ammoniakate des $FeCl_2$.

$t°$ C	195	204	208	219	244	275	
$p_{8 \rightarrow 7\,NH_3}$	194	169	165	160	158	169	phys. Atm.
$p_{7 \rightarrow 6\,NH_3}$	189	161	157	156	154	162	

Die in der Tabelle 1 eingetragenen Ergebnisse, vermehrt um die bei den gleichen Versuchsreihen vorgenommenen Beobachtungen an den bereits bekannten Ammoniakaten, sind in der Abb. 4 in dem „Isochorendiagramm" mit eingezeichnet.

Das im Abbau erhaltene $FeCl_2$ ist rein weiß und sehr reaktiv. An der Luft oxydiert es sich zu einer rotbraunen Substanz, welche bei langsamer Oxydation die Struktur der *Liesegang*schen Ringe zeigt. —

Wird der Abbau bei einer Temperatur $t = 120°$ C, also bereits im unterkritischen Gebiete durchgeführt, so werden zwischen dem Existenzgebiet des flüssigen NH_3 und der Verbindung $FeCl_2 \cdot 6\,NH_3$ keine Ammoniakate gefunden.

In der gleichen Weise wie das System $FeCl_2/NH_3$ wurden auch die Systeme $NiCl_2/NH_3$ und $MnCl_2/NH_3$ untersucht. Die Herstellung der ammoniak- und wasserfreien Präparate erfolgte so, wie es bei *W. Biltz* und *B. Fetkenheuer*[3] bzw. bei *W. Biltz* und *G. F. Hüttig* beschrieben ist. Wir begnügen uns, unsere im überkritischen Gebiet erhaltenen Ergebnisse in den Abb. 5 ($NiCl_2/NH_3$) und 6 ($MnCl_2/NH_3$) in der gleichen Weise wiederzugeben, wie dies in bezug auf das System $FeCl_2/NH_3$ vorhin in der Abb. 3 geschehen ist.

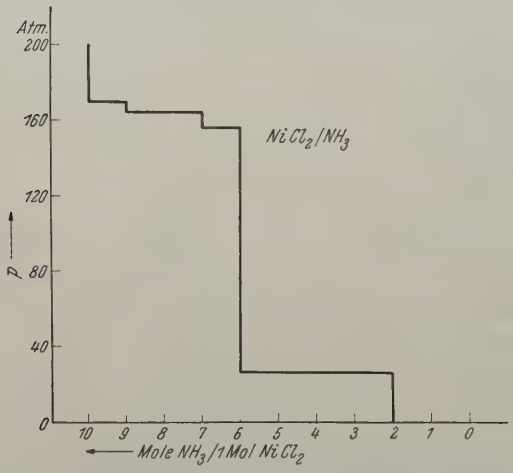


Abb. 5. Veränderung des an $NiCl_2$ gebundenen NH_3-Gehaltes (Mole NH_3/1 Mol $NiCl_2$) im Verlaufe des bei 270° durchgeführten isothermen Abbaues.

Der Abb. 5 entnimmt man, daß außer den bereits bekannten Ammoniakaten $NiCl_2 \cdot 6\,NH_3$, $NiCl_2 \cdot 2\,NH_3$ und $NiCl_2 \cdot 1\,NH_3$ *in dem überkritischen Gebiet auch noch die Verbindungen* $NiCl_2 \cdot 10\,NH_3$, $NiCl_2 \cdot 9\,NH_3$ *und* $NiCl_2 \cdot 7\,NH_3$ *ein Existenzgebiet besitzen.* Die Abb. 6 zeigt, daß bei den dort eingehaltenen relativ hohen Temperaturen (und entsprechend hohen Drucken) sich zwischen das Existenzgebiet des $MnCl_2 \cdot 6\,NH_3$ und dasjenige des $MnCl_2 \cdot 2\,NH_3$ auch noch ein schmales *Existenzgebiet eines* $MnCl_2 \cdot 4\,NH_3$ einschiebt, das im Gebiet niederer Drucke bzw. niederer Temperaturen (vgl. *W. Biltz* und *G. F. Hüttig*, loc. cit.) nicht beobachtet wird und von uns auch schon bei einem bei 220° durchgeführten isothermen Abbau nicht mehr gefaßt wurde. Mit dem $MnCl_2 \cdot 4\,NH_3$ würde eine Analogie zu der Verbindung $MnCl_2 \cdot 4\,H_2O$ vorliegen. Darüber hinaus sieht man, daß außer den bereits bekannten Ammoniakaten $MnCl_2 \cdot 6\,NH_3$, $MnCl_2 \cdot 2\,NH_3$ und $MnCl_2 \cdot 1\,NH_3$ *in dem überkritischen Gebiete auch noch die Verbindungen* $MnCl_2 \cdot 12\,NH_3$, $MnCl_2 \cdot 11\,NH_3$, $MnCl_2 \cdot 10\,NH_3$, $MnCl_2 \cdot 8\,NH_3$ *und* $MnCl_2 \cdot 7\,NH_3$ *existieren.*

Auch bei den Systemen $NiCl_2/NH_3$ und $MnCl_2/NH_3$ wurde der isotherme Abbau bei verschiedenen konstanten Temperaturen ($= t$) ausgeführt und die hierbei gewonnenen Ergebnisse sind in der gleichen Weise wie in der Tabelle 1 in den Tabellen 2 bzw. 3 zusammengefaßt.

---

[3] *W. Biltz* und *B. Fetkenheuer*, Z. anorg. allg. Chem. **83**, 163 (1913).

Die Ammoniakate, die nur in überkritischen Gebieten existenzfähig sind, sind thermodynamisch gewiß nicht uninteressant. Hingegen dürfen sie konstitutionschemisch kaum etwas prinzipiell Neues darstellen, indem sie sich wahrscheinlich zwanglos in die bereits bekannte Gruppe der „Überkomplexe" einordnen lassen[4].

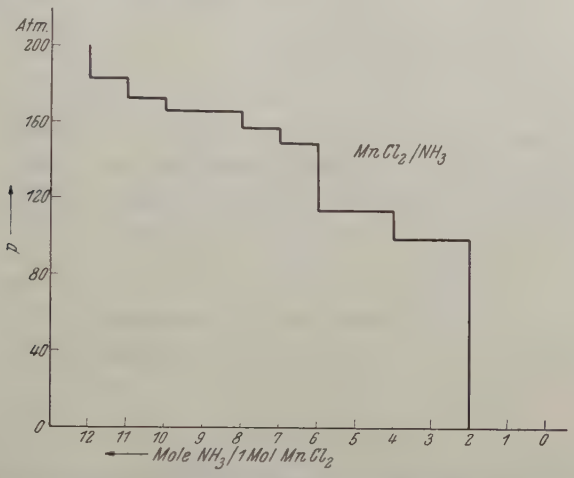


Abb. 6. Veränderung des an $MnCl_2$ gebundenen NH_3-Gehaltes (Mole NH_3/1 Mol $MnCl_2$) im Verlaufe des bei 250° durchgeführten isothermen Abbaues.

Tabelle 2. Zersetzungsdrucke der nur im überkritischen Gebiete beständigen Ammoniakate des $NiCl_2$.

$t°$ C =	219	270
$p_{10 \rightarrow 9\ NH_3}$ Atm. =	178	169
$p_{9 \rightarrow 7\ NH_3}$ Atm. =	163	164
$p_{7 \rightarrow 6\ NH_3}$ Atm. =	150	156; ferner wurden gemessen:
$p_{6 \rightarrow 2\ NH_3}$ Atm. =	2,0	25,8

Tabelle 3. Zersetzungsdrucke der nur im überkritischen Gebiete beständigen Ammoniakate des $MnCl_2$.

$t°$ C =	220	250
$p_{12 \rightarrow 11\ NH_3}$ =	187	183
$p_{11 \rightarrow 10\ NH_3}$ =	175	172,5
$p_{10 \rightarrow 8\ NH_3}$ =	172,5	166
$p_{8 \rightarrow 7\ NH_3}$ =	167	157
$p_{7 \rightarrow 6\ NH_3}$ =	157	150; ferner wurden gemessen:
$p_{6 \rightarrow 4\ NH_3}$ =	60	114
$p_{4 \rightarrow 2\ NH_3}$ =		90

[4] Vgl. hierzu das Kapitel „Überkomplexe" bei *F. Hein*, Chemische Koordinationslehre, Leipzig: Verlag Hirzel, 1949. Ferner in dem gleichen Werk auch die Angabe über Untersuchungen von *Spacu* (1937) bezüglich der Existenz von Verbindungen des $NiCl_2$ mit 10 bzw. 8 bzw. 7 NH_3.

Über die Behebung der Unbestimmtheiten, welche bei den Beobachtungen der Zersetzungsdrucke von Ammoniakaten auftreten. — Die Ammoniakate des Systems Lanthanchlorid/Ammoniak.

Von

G. F. Hüttig und **W. Dauschan.**

Aus dem Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 16. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Die klassische physikalische Chemie macht die Annahme, daß ein jeder starre Stoff, der sich nach dem Reaktionstypus AB starr $\rightarrow A$ starr $+ B$ gasförmig (also z. B. $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$) zersetzen kann, bei einer bestimmten Temperatur durch einen eindeutig definierten Zersetzungsdruck (Gleichgewichtsdruck) gekennzeichnet ist. Diese Unterstellung ist jedoch nur dann richtig, wenn die folgenden Voraussetzungen erfüllt sind: 1. Daß der Gleichgewichtsdruck unabhängig ist von den absoluten Mengen und dem Mengenverhältnis der beiden im Gleichgewicht stehenden festen Phasen; dies ist gleichbedeutend mit der Forderung, daß die Gleichgewichtseinstellung ausschließlich in der zwischen den beiden festen Phasen liegenden Phasengrenzfläche erfolgt, 2. daß die beiden festen Phasen in ihrem stabilen Zustand vorliegen, das heißt daß sie nicht infolge einer sehr feinen Verteilung oder von Gitterbaufehlern oder amorpher Beschaffenheit einen undefinierten und zeitlich veränderlichen Mehrgehalt an Energie besitzen, der natürlich die Gleichgewichtseinstellung entscheidend beeinflußt und daß 3. die zur Beobachtung gelangenden Zersetzungsdrucke wirklich thermodynamisch reversiblen Gleichgewichten entsprechen und nicht auf Grund einer sehr starken Verlangsamung des Zersetzungs- (bzw. des hierzu inversen) -Vorganges den Charakter einer konstanten Einstellung nur vortäuschen. — Schließlich haben wir die Annahme gemacht, daß die beiden festen Phasen

eine konstante chemische Zusammensetzung haben, daß also die Bildung fester Lösungen zwischen beiden nicht möglich ist.

Bei den Ammoniakaten der Halogenide der zweiwertigen Metalle sind diese Forderungen im ganzen und großen erfüllt und in der Tat waren die hier angestellten Beobachtungen auch die Grundlage des Kernstückes der von *W. Biltz* geschaffenen systematischen Verwandtschaftslehre. In der Darstellung der Abb. 3 der vorangehenden Mitteilung verlaufen die Abbauvorgänge meist recht befriedigend entsprechend einer Treppenkurve, doch stellt diese Stoffklasse in dieser Beziehung eine glückliche Ausnahme dar. Bei den Ammoniakaten der Halogenide der dreiwertigen Metalle, ebenso auch bei den Oxydhydraten und Karbonaten können die Treppenkurven bis zur völligen Unkenntlichkeit verwaschen sein; die vorangehend aufgestellten Voraussetzungen sind also keineswegs erfüllt[1]. So kommt es auch, daß beispielsweise bei den Ammoniakaten der Halogenide der dreiwertigen Metalle noch weitgehende Unklarheit über die daselbst existierenden, stöchiometrisch definierten Verbindungen besteht und die Erscheinungen kolloidchemischen Charakters überwuchern.

Eine Minderung oder vielleicht praktisch auch völlige Beseitigung der aus dem Nichterfülltsein der vorangehend formulierten Punkte 2 und 3 sich ergebenden Schwierigkeiten kann so erfolgen, daß die Abbauversuche bei höheren Temperaturen und dementsprechend auch höheren Drucken durchgeführt werden. Die gesteigerte Temperatur wird sowohl vergrößernd auf die Einstellungsgeschwindigkeit wie auch auf die Alterungsgeschwindigkeit wirken und man darf dann hoffen, daß die Beobachtungen den thermodynamisch endgültigen Gleichgewichten entsprechen, also die erwünschten wohl definierten Resultate liefern.

Während die bisherigen Beobachtungen von Zersetzungsdrucken an Ammoniakaten durchwegs nur in Anordnungen vorgenommen wurden, die keine über 1 Atm. liegenden Drucke zu messen gestatteten, können mit der in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Apparatur auch Gebiete bis zu 200 Atm. Überdruck und entsprechend hohe Temperaturen der Beobachtung zugänglich gemacht werden. Wir haben diese An-

---

[1] *F. Ephraim* führt aus, daß „auch bei Ammoniakaten ein beträchtlicher Einfluß der Vorgeschichte des Salzes auf die Ammoniakanlagerungsfähigkeit beobachtet wurde, derart, daß nicht nur die Tension des Ammoniakates sich ändert, sondern daß sogar die Abbaustufen andere wurden. . . . Die ganze Erscheinung erinnert an die Entwässerungsverhältnisse bei Gelen, unterscheidet sich aber davon doch wesentlich durch das häufige Auftreten stöchiometrisch ganzzahliger Verhältnisse, wie auch durch den meist sprunghaften Abbau zu einer Stufe wesentlich niedrigeren Ammoniakgehaltes . . .“

Wir werden daher den Angaben von *F. Ephraim* und *R. Bloch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2692 (1926), demzufolge das $LaCl_3$ Ammoniakate mit 8, 5, 3, 2, 1 Mole NH_3 bilden kann, keine Alleingültigkeit zusprechen.

ordnung zur Untersuchung des Systems Lanthanchlorid/Ammoniak verwendet.

Als Ausgangsmaterial wurde ein reines $LaCl_3$-Präparat verwendet, das uns die Treibacher Chemischen Werke in dankenswerter Weise zur Verfügung stellten. Die Entfernung des Kristallwassers erfolgte nach der Methode von *G. Jantsch* und Mitarbeitern[2] durch allmählich ansteigendes Erhitzen bis zu 350° in einem HCl-Gasstrom in der Dauer von 8 bis 10 Stdn. Das so gewonnene Präparat enthielt 56,58% La und 43,26% Cl (theoretische Werte: 56,64% La und 43,40% Cl).

In der Versuchsanordnung wurden zunächst Isothermen an einem bekannten System ($MnCl_2/NH_3$) ausgeführt und die Übereinstimmung unserer Ergebnisse mit den in der Literatur gut verankerten Ergebnissen festgestellt. Mit Rücksicht auf die hohe Hygroskopizität des $LaCl_3$ erfolgte dessen Einwaage unter Wahrung aller Vorsichtsmaßnahmen in Phiolen, welche im zugeschmolzenen Zustand in den Autoklaven eingeführt wurden. Die Zertrümmerung der Phiole durch Schütteln erfolgte erst, nachdem der Autoklav bei der Temperatur der festen Kohlensäure mit Ammoniak gefüllt war. — Nachdem das flüssige NH_3 mit dem $LaCl_3$ während etwa 12 Stdn. in Berührung war, wurde der Autoklav auf 195° gebracht, was zu einem Druckanstieg über 200 Atm. führte. Zwecks Alterung des Bodenkörpers wurde die Anordnung etwa in der Dauer von 24 Stdn. in diesem Zustand belassen. Hierauf erfolgte der isotherme Abbau so, wie er in der vorangehenden Abhandlung beschrieben ist. Es wurde eine größere Anzahl von Versuchsreihen mit verschieden großen Einwaagen und verschieden hohen Temperaturen durchgeführt; jedesmal wenn der Abbau beendet war, wurde neuerlich durch Versetzen mit NH_3 der Anfangszustand hergestellt und der Abbau wiederholt. Überdies wurde die Zusammensetzung des Bodenkörpers mehrfach durch analytische NH_3-Bestimmungen kontrolliert. Da die Ergebnisse der verschiedenen Versuchsreihen voneinander nicht in nennenswertem Ausmaße abwichen, genügt die Mitteilung einer einzigen Versuchsreihe. Dies ist in der gleichen Weise wie sie in der Abb. 3 der vorangehenden Mitteilung zur Anwendung kam, in der Abb. 1 der vorliegenden Mitteilung aufgenommen.

Wir stellen zunächst fest, daß unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen eine Treppenkurve resultiert, deren Stufen nicht weniger ausgeprägt sind, als bei den Schulbeispielen der klassischen Chemie. *Es ist also durchaus möglich, auch die Systeme $MeCl_3/NH_3$ und andere in einer von den kolloidchemischen Einflüssen unabhängigen Weise zu beobachten* und somit auch auf diesen Gebieten einen Beitrag zur systematischen Verwandtschaftslehre zu leisten. Die Befürchtung, daß die Anwendung höherer Temperaturen zwar die störenden aktiven Zustände beseitigt, dafür aber Bedingungen schafft, unter denen eine erhöhte Löslichkeit der festen Phasen untereinander die rein stöchiometrischen Verhältnisse verwischt, ist in dem vorliegenden Fall nicht berechtigt; wohl könnte aber dieser Umstand bei den niederen Ammoniakaten des $MnCl_2$ (vgl. die vorangehende Abhandlung) in Er-

[2] *G. Jantsch, H. Rüping* und *W. Kunze*, V. anorg. allg. Chem. **161**, 210 (1929).

scheinung treten. Der in der Abb. 1 der vorliegenden Abhandlung gestrichelt eingezeichnete Kurvenast bezieht sich auf eine Wiederholung des isothermen Abbaues, bei welchem als einzige Abweichung der Versuch bei dem bis 70 Atm. erfolgten Abbau gestoppt und die Anordnung während 24 Stdn. bei 195° gehalten wurde, so daß der Bodenkörper Gelegenheit zu einer Alterung hatte; hierauf wurde der Abbau wie bei der ersten Versuchsreihe fortgesetzt. Wie man sieht, zeigen die Beobachtungen keine wesentlichen Unterschiede gegenüber der ersten Versuchsreihe. Wir dürfen daraus schließen, daß die von uns herbeigeführten Alterungsvorgänge zur praktisch vollständigen Beseitigung der störenden aktiven Zustände geführt haben. — Die Treppenkurve der Abb. 1 zeigt die stabile Existenzfähigkeit der Verbindungen $LaCl_3 \cdot 6\,NH_3$, $LaCl_3 \cdot 4NH_3$ und $LaCl_3 \cdot 2\,NH_3$ an.

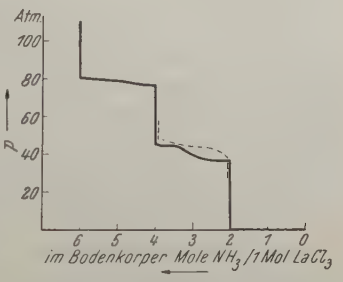


Abb. 1. Veränderung des an dem $LaCl_3$ gebundenen NH_3-Gehaltes (Mole NH_3/1 Mol $LaCl_3$) im Verlaufe des bei 195° durchgeführten isothermen Abbaues.

Das Gesamtbild des Systems $LaCl_3/NH_3$ ist das folgende:

Ein $LaCl_3 \cdot 8\,NH_3$ wird in der Literatur registriert. Dies ist auch richtig, wenn wir auch bei unserem bei 195° durchgeführten Abbau eine solche Verbindung nicht gefaßt haben. Das erklärt sich dadurch, daß diese Verbindung bei 195° einen weit über 220 Atm. liegenden Zersetzungsdruck hat, während unsere Versuche erst etwa bei diesem Druck einsetzen. Als wir nach der beschriebenen Vorbehandlung über dem $LaCl_3$ bei 150° C einen NH_3-Druck von 140 Atm. hielten und nach dem raschen Abblasen des NH_3 den Bodenkörper analysierten, zeigte dieser die Zusammensetzung $LaCl_3 \cdot 8\,NH_3$.

Das $LaCl_3 \cdot 6\,NH_3$ ist von uns außer durch die vorangehende behandelte tensimetrische Analyse auch durch direkte Analyse des Bodenkörpers und auch aus dem Gewichtszuwachs gegenüber der Einwaage identifiziert worden. Aus seinem Zersetzungsdruck von etwa 80 Atm. bei 195° läßt sich nach der *Nernst*schen Näherungsformel ein $Q = 13000$ cal abschätzen.

Ein $LaCl_3 \cdot 5\,NH_3$ und ein $LaCl_3 \cdot 3\,NH_3$ bestehen *nicht*.

Das $LaCl_3 \cdot 4\,NH_3$ hat bei 195° einen Zersetzungsdruck von etwa 40 Atm., was wieder nach der *Nernst*schen Näherungsformel berechnet, einem $Q = 13650$ cal entspricht.

Die Existenz eines $LaCl_3 \cdot 2\,NH_3$ geht aus unserer Kurve einwandfrei hervor und ist auch durch direkte Analyse des Bodenkörpers und durch den Gewichtszuwachs festgestellt worden. Da der Zersetzungsdruck bei 195° unterhalb 1 Atm. liegt, war dessen Bestimmung in unserer

Anordnung nicht möglich. Aus dem gleichen Grunde sind uns irgendwelche Angaben über ein $LaCl_3 \cdot 1\,NH_3$ insbesondere über die Frage seiner Existenz oder Nichtexistenz auf Grund unserer Beobachtungen nicht möglich.

Die Ammoniakate des Chlorids des Lanthans zeigen gewisse Analogien mit den Ammoniakaten der Halogenide des Bariums, welches Metall im periodischen System neben dem Lanthan steht. So gibt es bei dem BaJ_2 außer Verbindungen mit 10 und 9 NH_3 (die Frage nach der Existenz solcher hoher Verbindungen ist bei dem $LaCl_3$ noch nicht geprüft worden) solche mit 8, 6, 4 und 2 NH_3[3].

Die chemische Koordinationslehre deutet die „maximale Koordinationszahl" als eine Raumzahl, welche um so größer ist, je mehr Platz um das Zentralatom ist, je größer also unter vergleichbaren Verhältnissen das Zentralatom ist. Die Größe dieses Zentralatoms wurde gelegentlich symbat dem Atomvolumen des betreffenden Elementes gesetzt[4], wohingegen später von anderen Seiten mit Recht darauf hingewiesen wurde, daß hier eher ein symbater Gang mit dem Ionenradius des Zentralatoms erwartet werden müßte. Da auch zwischen Atomvolumen und dem Ionenradius meist ein symbater Verlauf besteht, war diese Frage weder experimentell entscheidbar, noch von grundsätzlicher Bedeutung. Wohl kann aber dieser Frage nähergetreten werden, wenn auch über die Ammoniakate der Halogenide der seltenen Erdmetalle klare Ergebnisse vorliegen. Wenn man in der Reihe dieser Metalle sich vom Lanthan in der Richtung ansteigender Atomgewichte bis zu dem Cassiopeium fortbewegt, so nimmt der Ionenradius kontinuierlich ab, und zwar von etwa 1,26 Å bei dem La bis etwa 0,98 Å bei dem Cp („Lanthanidenkontraktion"). Auch das Atomvolumen nimmt im allgemeinen in der angegebenen Richtung ab, in dem es bei La etwa 22,0 und bei Cp etwa 17,5 beträgt; aus dieser abfallenden Reihe sticht das Eu mit dem ungewöhnlichen hohen Wert von 29 und das Yb mit etwa 24,5 hervor. Bei dem Scandium liegt sowohl der Atomradius (= 0,82 Å) wie auch das Atomvolumen (= 12) niedriger als bei allen Metallen der vorangehend betrachteten Reihe. Wenn nun etwa zwischen den maximalen Koordinationszahlen des Sc, La und Eu Verschiedenheiten bestehen, so müssen die Zahlen in der angegebenen Reihenfolge ansteigen, wenn sie symbat dem Atomvolumen gehen, sie müssen hingegen in der Reihenfolge Sc, Eu und La ansteigen, wenn sie symbat dem Ionenradius gehen.

A. Pistorius[5] hat aus einem Scandiumoxyd aus der Sammlung des

---

[3] *G. F. Hüttig* und *W. Martin*, Z. anorg. allg. Chem. **125**, 269 (1922).

[4] *G. F. Hüttig*, Z. anorg. allg. Chem. **142**, 135 (1925).

[5] *A. Pistorius*, Diplomarbeit an dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag, 1945 (bisher unveröffentlicht).

verstorbenen, in der Chemie der seltenen Erdmetalle sehr verdienten Prof. *R. J. Meyer*, das nach dessen seinerzeitigen Angaben 99,5% Sc_2O_3 enthielt, ferner aus einem Lanthanoxyd „Merck" und schließlich auch aus einem Europiumoxyd, das uns seinerzeit in einer Menge von 0,2 g von Prof. *Tomaschek*, München, zur Verfügung gestellt und von diesem als sehr reines Produkt bezeichnet wurde, durch Auflösen in Salzsäure und durch Trocknen der wasserhaltigen Chloride die reinen wasserfreien Salze erhalten. Hierauf wurde in einem abgeschlossenen Raum über die Einwaagen bei — 80° flüssiges NH_3 kondensiert, worauf man das überschüssige NH_3 bei Zimmertemperatur abdunsten ließ und dann die Gewichtszunahme des Bodenkörpers bestimmte. Auf diese Weise wurden die Bodenkörper $ScCl_3 \cdot 5{,}75\,NH_3$ (also näherungsweise ein Hexammin), ferner $LaCl_3 \cdot 7{,}85\,NH_3$ und im Parallelversuch $LaCl_3 \cdot 7{,}96\,NH_3$ (also ein Oktammin in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen von *F. Ephraim* und *R. Bloch*, loc. cit., und auch mit den unsrigen) und $EuCl_3 \cdot 9{,}98\,NH_3$ (also ein Dekammin) gefaßt. Dieses Ergebnis würde für eine Parallelität der maximalen Koordinationszahl mit den Atomvolumen und nicht mit den Ionenradien sprechen.

Über die Diffusion von Silber in Kupfer.

Von

H. Schreiner und **H. H. Mayr.**

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 16. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Die Diffusion von Kupfer in Silber wurde von *W. Seith* und *E. Peretti*[1] mit Hilfe von analytischen Methoden beobachtet. Eine viel größere Genauigkeit der Diffusionsmessungen ergeben die Radioindikatorverfahren. In der vorliegenden Arbeit wurde unter Benützung des Silberisotops ^{110}Ag die Diffusion des Silbers in Kupfer gemessen. Als Ausgangsmaterial wurde ein Elektrolytkupfer mit 99,95% Cu benützt, das durch Umschmelzen und Ziehen zu einem Stab geformt, von dem Tabletten mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Dicke von 1,5 mm abgedreht wurden. Das Silberisotop ^{110}Ag wurde aus dem Pile in *Harwell* mit einem Reinheitsgrad von 99,95% bezogen. Die Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Herstellungsprozeß	^{109}Ag (n, γ) →	^{110}Ag	
Strahlung	—	β	γ
Energie der Strahlung in MeV	—	2,97	1,48
		0,57	0,9
		0,19	0,66
		0,09	—
Halbwertszeit	—	225 d	
Ausgangsmaterial	^{109}Ag	—	
Andere Isotope	—	keine	
Einheit	—	5 g	

[1] Z. Elektrochem. **42**, 570 (1936).

Bei allen Versuchen wurde ein mit konz. Schwefelsäure getrocknetes Argon als Schutzgas verwendet.

Von den vielen in der Literatur beschriebenen Diffusionsanordnungen wurde im wesentlichen die von *R. Lindner*[2] beschriebene Apparatur verwendet. Dabei werden zwei Tabletten, von denen die eine aktiv, die andere inaktiv ist, mit ebenen polierten Oberflächen aufeinandergepreßt und unter Druck gehalten, auf die Diffusionstemperatur gebracht. Nach erfolgter Diffusion werden die Tabletten wieder getrennt und die übergegangene Menge der aktiven Komponente bestimmt. Theoretisch ist der Anwendungsbereich dieser Methode unbegrenzt. In der Praxis ist die geringste damit meßbare Diffusion einerseits durch die Größe der Anfangsaktivität gegeben, anderseits wird erst bei einer bestimmten Temperatur die Atombeweglichkeit in der Grenzfläche einen genügenden Kontakt gewährleisten. Die obere Grenze ist durch die bei höheren Temperaturen eintretende Verschweißung festgelegt, wodurch eine beschädigungsfreie Trennung der Tabletten in der Kontaktzone nicht mehr möglich ist.

Stahlfedern, die in der nichterhitzten Zone liegen, übertragen den Druck über Tonröhren auf die zwischen Platinfolien eingespannten Tabletten. Es lassen sich gleichzeitig bis zu vier Tablettenpaare einspannen. Die Temperaturmessung wird durch Pt-Pt/Rh-Thermoelemente durchgeführt. Die Drähte sind im Innern der Tonröhren geführt und berühren mit ihrer Lötstelle die obere Platinfolie. Der Apparat befindet sich in einem unten zugeschmolzenen Quarzrohr mit Schliffhülse und Hahn. Dies gestattet Versuche im Vakuum und unter Schutzgas. Im elektrischen Ofen läßt sich die Anordnung mit einem Regeltransformator während der Versuchsdauer auf konstanter Temperatur halten.

Die Tabletten wurden metallographisch geschliffen und poliert. Je eine Cu- und eine ^{110}Ag-Tablette wurden mit den polierten Flächen gegeneinander in die Apparatur eingesetzt. Anschließend wurde während 30 Min. evakuiert (entgast), darnach mit Argon gespült und die Versuche bei 300 Torr Argonfüllung (20° C) vorgenommen. Die Diffusionsversuche wurden mit jeweils zwei Tablettenpaaren bei 460, 500, 550 und 600° C durchgeführt. Die Diffusionszeit betrug bei 460° 630 Min., bei 500° 288 Min., bei 550 und 600° 144 Min. Nach dem Versuch werden die Tabletten durch Abheben getrennt und die Aktivität des in die Cu-Tablette diffundierten ^{110}Ag gemessen.

Die radioaktiven Messungen wurden gleich nach der Diffusion mit einer Zählglocke (vom Institut für Radiumforschung in Wien freundlicherweise zur Verfügung gestellt) vorgenommen, die Impulse in einem *Neher-Harper*-Zählstromkreis mit 32facher Untersetzungsmöglichkeit verstärkt und von einem Zählwerk registriert.

Zur Auswertung wurde folgende Gleichung herangezogen:

$$S = q\, C_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}, \tag{1}$$

wobei S = überdiffundierte Menge, q = Kontaktfläche, C_0 = Konzentration in Impulse pro cm^3, t = Diffusionszeit.

Aus den Meßdaten errechnen sich die in Tabelle 2 angegebenen Diffusionskonstanten.

[2] J. chem. Soc. London **1949**, 395.

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante läßt sich mit Hilfe der *Arrhenius*schen Beziehung beschreiben:

$$D = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}. \qquad (2)$$

Tabelle 2.

°C	D
460	$1{,}10 \cdot 10^{-20}$ cm² · sec.$^{-1}$
500	$3{,}72 \cdot 10^{-19}$ cm² · sec.$^{-1}$
550	$1{,}023 \cdot 10^{-17}$ cm² · sec.$^{-1}$
600	$7{,}72 \cdot 10^{-16}$ cm² · sec.$^{-1}$

Die nach dieser Gleichung ausgewerteten Meßergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt. Durch die Meßpunkte läßt sich innerhalb der Fehlergrenzen zwanglos eine Gerade legen. Es muß erwähnt werden, daß der Punkt bei 600° mit einem kleineren Gewicht berücksichtigt ist, da hier schon eine festere Verschweißung eintrat, wodurch eine einwandfreie Trennung der Tabletten erschwert wurde.

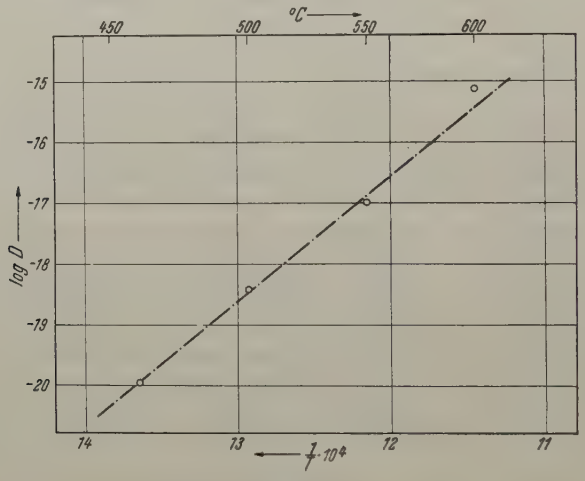


Abb. 1.

Aus Gl. (2) berechnet sich die Aktivierungswärme für den Platzwechselvorgang Silber in Kupfer zu 94800 cal. Dieser Wert ist etwa dreimal größer als für den reziproken Vorgang der Diffusion von Kupfer in Silber[1]. Es wurden dort analytische Bestimmungsmethoden angewandt bei Diffusionstemperaturen über 700° C. Um einen Vergleich durchführen zu können, wurde über 100° extrapoliert.

Zusammenfassung.

Es werden die Diffusionskonstanten von ^{110}Ag in Kupfer bei 460, 500, 550 und 600° C mitgeteilt. Zur Anwendung gelangte die Kontaktmethode, bei der eine radioaktive Silbertablette ^{110}Ag auf eine inaktive

Kupfertablette mit ebenen polierten Oberflächen gepreßt und auf Diffusionstemperatur gebracht wurde. Nach beendigter Diffusion wird die inaktive Kupfertablette abgehoben und die Aktivität des eindiffundierten ^{110}Ag in einer Zählrohrapparatur gemessen. Die Ergebnisse erfüllen die *Arrhenius*sche Beziehung und es errechnet sich die Aktivierungsenergie für den Diffusionsvorgang Silber in Kupfer zu 94800 cal. Unser weiteres Interesse gilt der gleichen Größe bei Sinterkörpern des gleichen Systems, jedoch mit porösen Komponenten (Sinterkörpern) in Abhängigkeit von deren Vorgeschichte, des Porenvolumens und der Form und Verteilung der Poren.

Zur Theorie der Halogenatbildung.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 15. Juni 1951. Vorzulegen in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Im Zuge der Durcharbeitung der bekanntlich sehr umfangreichen Literatur über die Kinetik der Halogenatbildung, worüber ich zu einem späteren Zeitpunkt ausführlich berichten werde, glaube ich den Mechanismus ermittelt zu haben, der die vielen kinetischen Beziehungen, die für die genannte Reaktion je nach den Versuchsbedingungen aufgestellt worden sind, *einheitlich* decken dürfte.

Bildung von Halogenat *aus Hypohalogenit* scheint sich über das vorgelagerte Gleichgewicht

$$K_1'^{1};\quad 2\,HXO \rightleftharpoons X_2O_2^{2-} + 2\,H^+$$

zu vollziehen, gefolgt von dem geschwindigkeitbestimmenden Schritt, der ersten Stufe der Abladung von $X_2O_2^{2-}$ durch Halogenkation X^+ zu X_2O_2:

$$k_1;\quad X_2O_2^{2-} + X^+ \rightarrow X_2O_2^- + X \rightarrow X_2O_2 + X^-,$$

einer electron transfer Reaktion, der, gleichfalls im Wege von Elektron-Übertragung Abladung auch durch X_2, in ihrer ersten Stufe mit geschwindigkeitbestimmend, parallel geschaltet sein dürfte:

$$k_2;\quad X_2O_2^{2-} + X_2(X^+X^-) \rightarrow X_2O_2^- + X_2^-(XX^-) \rightarrow X_2O_2 + 2\,X^-;$$

die weiteren Reaktionslinien sind — abgesehen von ihrer Richtung — dieselben wie jene, die, wie ich vor einiger Zeit am Beispiel des Jodats

[1] Strichelung bedeutet „Gleichgewichtskonstante", ausgedrückt in Konzentrationen (Mol/l), und nicht in Aktivitäten.

[2] Mh. Chem. **79**, 178 (1948).

ausgeführt[2] habe, auch beim entgegengesetzten Verlaufe, der Halogenatzersetzung, durchlaufen werden:

$$X_2O_2 \rightleftharpoons XO_2^+ + X^-$$
$$XO_2^+ + O^{2-} \rightleftharpoons XO_3^- \text{ [3]}.$$

Demnach setzt sich die Halogenatbildung aus Hypohalogenit aus folgenden Brutto-Teilreaktionen zusammen, deren Richtung durch → gekennzeichnet sei:

$$2\,HXO \rightarrow X_2O_2^{2-} + 2\,H^+$$
$$HXO \rightarrow X^+ + OH^- \qquad HXO + X^- + H^+ \rightarrow X_2 + H_2O$$
$$X^+ + X_2O_2^{2-} \rightarrow X_2O_2 + X^- \qquad X_2 + X_2O_2^{2-} \rightarrow X_2O_2 + 2\,X^-$$
$$X_2O_2 \rightarrow XO_2^+ + X^-$$
$$XO_2^+ + O^{2-} \rightarrow XO_3^-$$
$$OH^- \rightarrow O^{2-} + H^+ \qquad H_2O \rightarrow O^{2-} + 2\,H^+$$
$$3\,HXO \rightarrow XO_3^- + 2\,X^- + 3\,H^+.$$

Obiger Mechanismus führt zu der Kinetik:

$$\frac{d(XO_3^-)}{dt} = [X_2O_2^{2-}]\{k_1[X^+] + k_2[X_2]\} =$$
$$K_1' \frac{[HXO]^3}{[H^+]^2}\{k_1[X^+] + k_2[X_2]\}.$$

Aus dieser im Grunde genommen einfachen Kinetik ergibt sich — bei allgemeinster Fassung — ein außerordentlich komplizierter Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Substratzusammensetzung: die Konzentrationen der maßgebenden Partner müssen dem nachfolgenden Gleichungsschema[4] entnommen werden, das, abgesehen von der Undurchsichtigkeit, die die rechnerische Auswertung mit sich bringt, mit Konstanten belastet ist, deren numerischer Betrag zur Zeit nicht oder nicht hinreichend feststeht:

$$j^5 = (XO^-) + (HXO) + (X_2)$$
$$\frac{(HXO)[H^+][X^-]}{(X_2)} = {}_XK'_H \cdot \frac{1-\beta}{1-\alpha}^6$$
$$\frac{[H^+](XO^-)}{(HXO)} = K'_{HXO} \cdot (1-\alpha)$$

[3] bzw. $XO_2^+ + H_2O \rightleftharpoons XO_3^- + 2\,H^+$.

[4] Unter Voraussetzung der Vorlage von OH^--Ionen der Konzentration $[OH^-]$, also Bestand der H^+-Konzentration $[H^+]$, sowie der Vorlage von X^--Ionen der Konzentration $[X^-]$, — abgesehen von dem weiter unten erörterten Sonderfalle der Chloratbildung. — Eckige Klammerung bedeute die tatsächliche, runde Klammerung die analytische Konzentration (Mol/l). — $[XO^-]$ sei mit (XO^-) identifiziert.

$$\frac{\{\alpha\,(\mathrm{HXO}) + \beta\,(\mathrm{X_2})\}\,[\mathrm{OH^-}]}{(\mathrm{HXO})} = \Gamma'_{\mathrm{HXO}} \cdot (1 - \alpha)$$

$$\frac{\{\alpha\,(\mathrm{HXO}) + \beta\,(\mathrm{X_2})\}[\mathrm{X^-}]}{(\mathrm{X_2})} = \Gamma'_{\mathrm{X_2}} \cdot (1 - \beta);$$

hierbei ist vorausgesetzt, daß X^+-Lieferant nicht nur HXO ($\rightleftarrows X^+ + OH^-$; Dissoziationsgrad α) ist, sondern auch, etwa bei außerordentlicher Verdünnung, X_2 ($\rightleftarrows X^+ + X^-$; Dissoziationsgrad β); im allgemeinen wird wohl $1 - \alpha$ und $1 - \beta$ gleich 1 gesetzt werden können.

Exemplifiziert an dem weitaus einfachsten Falle, der *Chloratbildung aus Hypochlorit und unterchloriger Säure*[7]:

Da hier die gegenläufige Hydrolysereaktion praktisch unterbleibt[8], also praktisch ein Zwei-Komponenten-System ($ClO^- + HClO$) vorliegt, kann die Einbeziehung der oben an zweiter und fünfter Stelle angeführten Zusammenhänge praktisch entfallen:

$$j = (\mathrm{ClO^-}) + (\mathrm{HClO})$$

$$[\mathrm{HClO}] \doteq (\mathrm{HClO})$$

$$\frac{[\mathrm{H^+}]\,(\mathrm{ClO^-})}{(\mathrm{HClO})} = K'_{\mathrm{HClO}}$$

$$[\mathrm{Cl^+}] = \Gamma'_{\mathrm{HClO}}\,\frac{(\mathrm{HClO})}{[\mathrm{OH^-}]}$$

$$\frac{d\,(\mathrm{ClO_3^-})}{dt} = k_1\,[\mathrm{Cl_2O_2^{2-}}]\,[\mathrm{Cl^+}] = k_1\,K'_1\,\frac{(\mathrm{HClO})^2}{[\mathrm{H^+}]^2} \cdot \Gamma'_{\mathrm{HClO}}\,\frac{(\mathrm{HClO})}{[\mathrm{OH^-}]} =$$

$$= \frac{k_1\,K'_1\,\Gamma'_{\mathrm{HClO}}}{K'_{\mathrm{W}}}\,\frac{(\mathrm{HClO})^3}{[\mathrm{H^+}]} = \frac{k_1 K_1' \Gamma'_{\mathrm{HClO}}}{K'_{\mathrm{W}}\,K'_{\mathrm{HClO}}}\,(\mathrm{ClO^-})\,(\mathrm{HClO})^2 =$$

$$= \text{prop. } (\mathrm{ClO^-})\,(\mathrm{HClO})^2;$$

dies ist die wohlbekannte, von *F. Foerster* und Mitarbeitern vor etwa einem halben Jahrhundert gefundene und seither vielfach bestätigte Geschwindigkeitsformel für den Zerfall

$$3\ \mathrm{ClO^-} \rightarrow \mathrm{ClO_3^-} + 2\ \mathrm{Cl^-},$$

---

[5] Titrationsergebnis, etwa im Wege der Titration mit As_2O_3.

[6] Hierbei ist vorausgesetzt, daß sich das Hydrolysegleichgewicht nach beiden Richtungen mit einer im Vergleich zur Halogenatbildung hinreichenden Geschwindigkeit einzustellen vermag, so daß dieses praktisch als dauernd vorliegend angesehen werden darf. Der andere Extremfall, praktische „Einfrierung" des Hydrolysevorganges in Richtung rechts → links, liegt unter Umständen bei Chlorat vor; s. weiter unten.

[7] Unter Absehung von besonderen Reaktionsbedingungen, die zu einem späteren Zeitpunkte diskutiert werden sollen.

[8] S. Anm. 6.

dessen scheinbare, aber offenbar sehr unwahrscheinliche Trimolarität, gekleidet in die vieldiskutierte Form

$$ClO^- + 2\,HClO \rightarrow ClO_3^- + 2\,HCl,$$

nunmehr auf lediglich bimolare Teilvorgänge zurückgeführt ist.

Bildung von Halogenat *aus Halogen* folgt im Prinzipe der gleichen Kinetik wie jener aus Hypohalogenit, doch hat an Stelle des Hydrolyse*gleichgewichts* die Hydrolyse*kinetik*

$$-\frac{d(X_2)}{dt} = {}_X\varkappa\,[X_2] - {}_X\varkappa'\,[H^+]\,[X^-]\,[HXO]$$

zu treten, so daß im Verein mit obiger Beziehung für $\frac{d\,(XO_3^-)}{dt}$ ein System von zwei simultanen Differentialgleichungen vorliegt; demgemäß bedarf es zu zeitlicher Verfolgung der XO_3^--Bildung aus X_2 *zweier* Bestimmungsstücke, etwa[9]

$$j_1 = (X_2)$$
$$j_2 = (XO^-) + (HXO),$$

im Wege zweier laufender Variabeln, etwa ($x =$ Abnahme von X_2, $y =$ Zunahme von XO_3^-)

$$(j_1)_t = (j_1)_{t=0} - x$$
$$(j_2)_t = (j_2)_{t=0} + x - 3\,y.$$

Die außerordentliche Undurchsichtigkeit der sich solcherart ergebenden Kinetik liegt auf der Hand: die an sich komplizierte Kinetik der zweiten Stufe, der Hypohalogenit → Halogenat-Umsetzung, wird weiterhin noch dadurch kompliziert, daß sich diese zweite Stufe, in Gegensatz zu den meistens beobachteten Fällen, sehr viel langsamer vollzieht als die ihr vorangehende erste, die Halogen → Hypohalogenit-Umsetzung; so kommt es zu Anreicherung der Zwischenverbindung, des Hypohalogenits, in analytisch greifbarer Konzentration, die denn auch tatsächlich erfaßt werden muß, um zum zeitlichen Fortschritte der Halogenatbildung zu gelangen.

---

[9] Oder etwa gleichzeitige Bestimmung von (X^-) und (XO_3^-).

Inhaltsstoffe des Knoblauchs und ihre Wirkungen.

I. Über Substanzen, welche den Austritt des Chromatins aus Zellkernen im Wurzelmeristem von *Allium*-Arten bewirken.

(Kurze Mitteilung.)

Von

K. Keck, W. Frisch-Niggemeyer, Dieta Ascher und **O. Hoffmann-Ostenhof.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 13. Juli 1951. Vorzulegen in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

In einer früheren Mitteilung[1] berichteten wir über bemerkenswerte cytologische Wirkungen eines Extraktes aus Speisezwiebel *(Allium cepa)*. Höhere Konzentrationen dieses Extraktes verursachten in den Wurzelspitzen derselben Pflanze das Auftreten von spindelgehemmten Mitosen, während verdünntere Lösungen vorwiegend Chromosomenfragmentation bewirkten. Wir konnten weiters zeigen[2], daß Diallyldisulfid, eine Substanz, deren Vorkommen in Lauchölen seit langem bekannt ist, in wäßriger Lösung in entsprechenden Verdünnungen die Mitosen im Wurzelmeristem der Speisezwiebel in ähnlicher Weise wie der Zwiebelextrakt beeinflußt.

In Fortsetzung dieser Versuche wollten wir feststellen, ob Extrakte aus der nahe verwandten Species *Allium sativum* (Knoblauch), von welcher bekannt ist, daß ihre Zwiebeln relativ große Mengen Diallyldisulfid enthalten, gleichartig wirken können. Es konnte tatsächlich festgestellt werden, daß größere Verdünnungen derartiger Extrakte sowohl Mitosehemmungen als auch Chromosomenaberrationen im Wurzelmeristem von *Allium cepa* induzieren können[3]; unverdünnter Extrakt zeigte aber bei gleichartigen Versuchen einen ganz anderen, neuartigen Effekt, nämlich einen mehr oder minder vollständigen Austritt der *Feulgen*-positiven Substanz, also des Chromatins, aus den Ruhekernen der Wurzelzellen in das Cytoplasma. Wir schlagen vor, diesen Effekt als *Chromatinolyse* zu bezeichnen.

Methodik.

Der Extrakt wurde auf folgende Art bereitet: 40 g käuflich erhaltener Knoblauchzwiebeln wurden nach Schälen mit 150 ml Leitungswasser versetzt und im Waring-Blendor zerkleinert. Das erhaltene Gemisch wurde filtriert und diente als Stammlösung.

Die Untersuchung der Einwirkung des unverdünnten Extraktes auf die Wurzeln von *Allium cepa* wurde in ebensolcher Weise vorgenommen,

---

[1] *K. Keck* und *O. Hoffmann-Ostenhof*, Mh. Chem. 82, 559 (1951).
[2] *O. Hoffmann-Ostenhof* und *K. Keck*, Mh. Chem. 82, 562 (1951).
[3] *K. Keck* und *O. Hoffmann-Ostenhof* (unveröffentlichte Ergebnisse).

wie wir es seinerzeit[1] beschrieben haben. Bei Untersuchung der Wirkung auf die Wurzeln von *Allium sativum* wurden Knoblauchzwiebeln zuerst 4 bis 5 Tage lang in Leitungswasser angekeimt, bis die Wurzeln eine Länge

Abb. 1. Epidermiszelle der Wurzel von *Allium sativum* nach 4stündiger Behandlung mit unverdünntem Knoblauchextrakt.

Abb. 2. Kern einer Meristemzelle aus der Wurzel von *Allium sativum* mit unvollständigem Chromatinaustritt nach 4stündiger Behandlung mit unverdünntem Knoblauchextrakt.

Abb. 3. Meristemzelle der Wurzel von *Allium sativum* nach 4stündiger Behandlung mit unverdünntem Knoblauchextrakt.

Abb. 4. „Überraschte" Metaphase aus dem Wurzelmeristem von *Allium sativum* nach 4stündiger Behandlung mit unverdünntem Knoblauchextrakt.

von etwa 15 mm hatten. Die Einwirkung des Extraktes und die weitere Behandlung erfolgte gleichartig wie bei *Allium cepa*. Ein Teil der Präparate wurde der Plasmagegenfärbung mit Lichtgrün FS *(Grübler)* unterzogen.

Ergebnisse und Diskussion.

Bei der Untersuchung der auf die geschilderte Weise erhaltenen Präparate von *Allium cepa* wie auch von *Allium sativum* fiel es vorerst auf, daß zahlreiche Zellen in den behandelten Wurzeln im Cytoplasma *Feulgen*-positive Substanz in Form von kugeligen oder fadenförmigen Gebilden enthielten. Die Erscheinung muß als ein Austritt des Chromatins aus dem Kern in das Cytoplasma gedeutet werden. In manchen derartig beeinflußten Zellen läßt sich im Kern überhaupt kein Chromatin mehr nachweisen; die Kerne geben also keine *Feulgen*-Reaktion, sie lassen sich aber bei Gegenfärbung mit Lichtgrün anfärben und zeigen eine feine netzartige Reststruktur (Abb. 1). In anderen Zellen ist der Chromatinaustritt aus dem Ruhekern nicht vollständig und es lassen sich oft Zwischenstadien beobachten, so besonders faden- oder fingerförmige Ausstülpungen von Chromatin, welche sich von der Kernwand in das umgebende Plasma erstrecken (Abb. 2). Die Nucleolen erscheinen in diesen Kernen unverändert.

Je nach der Zellart weisen die Chromatinteilchen im Plasma verschiedene Formen auf. In den typischen Meristemzellen sind sie teils körnig, fadenförmig oder bilden größere unregelmäßige Schollen (Abb. 3). In Zellen, welche bereits eine gewisse Differenzierung aufweisen, also dem Rindenparenchym, der Kalyptra oder der Epidermis der Wurzel angehören, finden sich durchwegs kugelförmige oder seltener elliptische Chromatinpartikel im Cytoplasma (Abb. 1), was auf eine geringere Plasmaviskosität oder entsprechende Oberflächenverhältnisse in diesen Zellen schließen läßt.

Den Spezifitätsverhältnissen der *Feulgen*-Reaktion entsprechend muß vor allem angenommen werden, daß die beschriebenen Chromatinteilchen im Cytoplasma Desoxyribonucleinsäure enthalten. Mit Hilfe der von *Serra* zu einem cytochemischen Nachweis modifizierten Reaktion von *Sakaguchi*[4] konnte aber in entsprechenden Mikrotomschnitten gezeigt werden, daß in den Chromatinteilchen auch hohe Konzentrationen von Arginin enthalten sind. Da ein hoher Argiringehalt für Histone charakteristisch ist, welche im Kern mit der Desoxyribonucleinsäure zu sogenannten Nucleohistonen zusammentreten, muß nach diesem Befund angenommen werden, daß nicht nur die Desoxyribonucleinsäure, sondern das komplette Nucleohiston aus dem Kern austritt.

Die durch die Einwirkung des Extraktes betroffenen („überraschten") Mitosen zeigen folgendes Bild: Die Chromosomen erfahren eine Auflockerung und verkleben miteinander unter Bildung teils netzartiger,

[4] *S. Sakaguchi*, J. Biochemistry **5**, 25 (1925). — *J. A. Serra*, Naturwiss. **32**, 46 (1944). — *J. A. Serra* und *A. Queiroz Lopes*, Naturwiss. **32**, 47 (1944).

teils blasiger Strukturen (Abb. 4). Eine Ablösung von Chromatinpartikeln aus den Chromosomen wird nur selten beobachtet.

Es ist uns bisher noch nicht gelungen, die für den geschilderten Effekt, die Chromatinolyse, verantwortlichen Faktoren des Knoblauchextraktes eindeutig festzustellen. Einer dieser Faktoren scheint entweder thermolabil oder leicht flüchtig zu sein, was uns dazu veranlaßte, den Extrakt auf die Anwesenheit verschiedener Fermente zu untersuchen. Es konnte die Anwesenheit einer stark wirksamen Desoxyribonuclease, welche in verschiedener Hinsicht bemerkenswerte Eigenschaften aufwies und in der II. Mitteilung dieser Reihe[5] beschrieben wird, sowie einer Phosphomonoesterase vom Typus A_{II} nach *Folley* und *Kay*[6] festgestellt werden. Hingegen scheint der Extrakt keine Proteasen und auch keine Ribonuclease zu enthalten. Ob und wieweit die aufgefundenen Enzyme, insbesondere die Desoxyribonuclease, an der Chromatinolyse mitwirken, konnte bis jetzt noch nicht eindeutig geklärt werden.

Inhaltsstoffe des Knoblauchs und ihre Wirkungen.

II. Über eine bisher noch unbekannte Desoxyribonuclease.

Von

W. Frisch-Niggemeyer, K. Keck, Hilkka Kaljunen und O. Hoffmann-Ostenhof.

(Kurze Mitteilung.)

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 13. Juli 1951. Vorzulegen in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Wie in der vorhergehenden Arbeit[1] berichtet wurde, gelang es uns, in einem Knoblauchextrakt die Anwesenheit eines Enzyms nachzuweisen, welches imstande ist, Desoxyribonucleinsäure abzubauen. Da diese Desoxyribonuclease Eigenschaften zeigt, welche sie wesentlich von anderen Enzymen der gleichen Wirkung unterscheidet, bringen wir hier eine kurze Beschreibung unserer bisherigen Ergebnisse.

---

[5] *W. Frisch-Niggemeyer, K. Keck, H. Kaljunen* und *O. Hoffmann-Ostenhof*, Mh. Chem. **82**, 758 (1951).

[6] *S. J. Folley* und *H. D. Kay*, Ergebn. Enzymforsch. **5**, 159 (1936).

[1] *K. Keck, W. Frisch-Niggemeyer, D. Ascher* und *O. Hoffmann-Ostenhof*, Mh. Chem. **82**, 755 (1951).

Methodik.

Darstellung des Enzympräparates. 20 g geschälte Knoblauchzwiebeln wurden mit 75 ml Wasser versetzt und 1 Min. lang im Waring-Blendor zerkleinert. Sofort darauf wird durch ein grobes Filter abgesaugt. Der erhaltene Extrakt wird zirka 4 Stdn. bei 8° stehen gelassen, wobei sich ein Niederschlag bildet, welcher durch Abzentrifugieren entfernt wird. Die so erhaltene Rohlösung zeigt eine Desoxyribonucleaseaktivität von 6 Einheiten nach *McCarthy*[2] pro mg mit Trichloressigsäure fällbarem Stickstoff. Das Enzym läßt sich aus der Rohlösung durch fraktionierte Fällung mit Ammoniumsulfat (Sättigungsgrad zwischen 0,25 und 0,35) ausfällen, wodurch eine Anreicherung auf 10 Einheiten/mg N erreicht wird. Durch 15 Min. langes Erhitzen auf 55° fallen aus der Lösung des Ammoniumsulfatniederschlages inerte Proteine aus, wodurch eine weitere Anreicherung auf 14 Einheiten/mg N erfolgt.

Substrat. Die für unsere Versuche als Substrat verwendete Desoxyribonucleinsäure wurde aus Kalbsthymus nach einem von uns entwickelten Verfahren hergestellt, welches aber in seinen Grundzügen als eine Modifikation der Arbeitsweise von *Signer* und *Schwander*[3] gelten kann.

Messung der Enzymaktivität. Die Aktivitätsmessung erfolgt durch Beobachtung der Viskositätsabnahme in *Ostwald*-Viskosimetern mit einer Durchlaufzeit für Wasser von etwa 100 Sek. bei 30°. 60 mg der als Substrat dienenden Desoxynucleinsäure werden in 15 ml 0,1 molarem Maleinsäurepuffer[4] gelöst und von dieser Lösung 3,5 ml in das Viskosimeter pipettiert. Nach Zugabe von 1 ml Wasser werden 0,5 ml der Fermentlösung hinzupipettiert und der Viskositätsabfall in entsprechenden Zeitabständen bestimmt. Alle Messungen erfolgen im Thermostaten bei 30°.

Prüfung des Enzympräparats auf die etwaige Anwesenheit eines Cofaktors oder aktivierenden Ions durch Dialyse. 5 ml der Enzymrohlösung werden 24 Stdn. gegen fließendes Leitungswasser in Cellophanschläuchen dialysiert und ebenso lange werden 5 ml Wasser gegen 75 ml Fermentrohlösung bei 8° dialysiert. Eine Mischung von gleichen Teilen dialysierter Rohlösung und destilliertem Wasser verursachte genau den gleichen Abfall der Viskosität der Substratlösung wie eine Mischung von gleichen Teilen Fermentrohlösung und gegen Rohlösung dialysiertem Wasser.

Ergebnisse und Diskussion.

Die Desoxyribonuclease des Knoblauchs unterscheidet sich in wesentlichen Punkten von den bisher näher untersuchten Enzymen der gleichen Wirkungsweise, nämlich dem aus Pankreas[2] und demjenigen aus Hefe[5]. Während diese beiden Fermente für ihre Aktivität die Anwesenheit von Mg^{++} benötigen, scheint dies beim Knoblauchenzym nicht der Fall zu sein. Dialyse inaktiviert das Ferment nicht und die Zugabe von Zitrat oder Fluorid hat keinen hemmenden Einfluß auf die Wirksamkeit.

---

[2] *M. McCarthy*, J. gen. Physiol. **29**, 123 (1946).
[3] *R. Signer* und *H. Schwander*, Helv. chim. Acta **33**, 1521 (1950).
[4] *G. Smits*, Biochim. biophis. Acta **1**, 280 (1947).
[5] *S. Zamenhof* und *E. Chargaff*, J. biol. Chemistry **180**, 727 (1949).

Das pH-Optimum des Enzyms liegt bei pH 6,5 (Abb. 1), während dasjenige des Pankreasferments bei etwa 7,4 und dasjenige des Hefeferments bei 6,0 gelegen ist.

Während Arsenat und, wie bereits erwähnt, Citrat und Fluorid keine Hemmwirkung ausüben, zeigt Jodessigsäure eine schwache derartige Wirkung. Cystein aktiviert in 10^{-2} molarer Konzentration deutlich. Eine starke Aktivierung verursachen auch — analog wie beim Enzym aus Pankreas[6]— die Hexonbasen; ebenso wie dort erweist sich Histidin in 10^{-2} molarer Konzentration etwas mehr als doppelt so wirksam wie Lysin und Arginin.

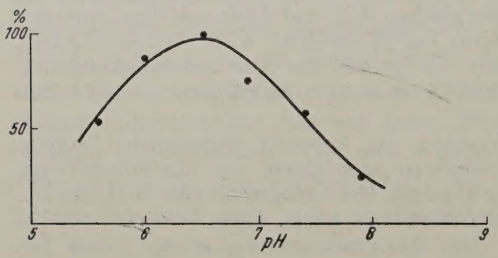


Abb. 1. Abhängigkeit der Aktivität der Desoxyribonuclease aus Knoblauchsaft von der Wasserstoffionenkonzentration. Ordinate stellt die Aktivität in Prozenten der Maximalaktivität dar.

Das Ferment zeigt eine bemerkenswerte Thermostabilität. 15 Min. Erhitzen auf 55° verringert die Aktivität überhaupt nicht; auch durch gleichlanges Erwärmen auf 75° oder einmaliges kurzes Aufkochen wird die Wirksamkeit nicht völlig zerstört.

Versuche, ein gleichartiges Ferment aus *Allium cepa* (Speisezwiebel) in analoger Art herzustellen, verliefen bisher negativ.

Die Existenz pflanzlicher Desoxyribonucleasen wurde erstmalig von *Greenstein* und *Jenrette*[7] nachgewiesen; die Forscher fanden Fermente dieser Wirksamkeit in Keimlingen von Mais, Weizen, Kürbis, Sonnenblumen und Limabohnen. Eine Charakterisierung dieser Enzyme scheint aber nicht erfolgt zu sein, so daß wir nicht feststellen können, ob unser Knoblauchenzym dem Typus der pflanzlichen Desoxyribonucleasen entspricht.

[6] *W. Frisch-Niggemeyer* und *O. Hoffmann-Ostenhof*, Mh. Chem. **81**, 607 (1950).

[7] *J. P. Greenstein* und *W. V. Jenrette*, J. nat. Cancer Inst. **2**, 301 (1941).

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

6. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über, und zwar bis zum 31. Dezember des Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Daher können nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher an keiner Stelle veröffentlicht wurden und die sich der Verfasser verpflichtet, auch später nirgends anders zu veröffentlichen.

7. Die Verfasser erhalten eine Fahnenkorrektur; mit dieser ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören; verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturkosten, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

8. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hierfür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

9. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausdrücklich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Patzak, R. und **L. Neugebauer.** Über polarographische Untersuchungen von Cumarinen I 662

Wessely, F., K. Schlögl und **G. Korger.** Über die Synthese von Peptiden des DL-Phenylalanins 671

Torkar, K. Der Einfluß des Porenvolumens von ferromagnetischen Sinterkörpern auf die magnetischen Meßgrößen 689

Schreiner, H. Darstellung von Deuterothiophenen durch Wasserstoffaustausch 702

Wirth, H. und **A. Klemenc.** Glimmlichtelektrolyse XVII 708

Lötsch, H. Über die Zündung strömender Propan-Luft-Gemische durch den elektrischen Funken 714

Nowotny, H. und **B. Glatzl.** Die Kristallstrukturen von AgZnAs und NaZnAs 720

Zinke, A. und **R. Ott.** Über die bei der Zinkstaubdestillation des Benzanthrons entstehenden Kohlenwasserstoffe. III. Mitt. 723

Konopik, N. und **H. Schurk.** Über den Angriff von Chlor auf Mangansilikate 727

Hüttig, G. F. und **O. Kollmann.** Über Ammoniakate, welche nur im überkritischen Gebiete des Ammoniaks beständig sind 735

Hüttig, G. F. und **W. Dauschan.** Über die Behebung der Unbestimmtheiten, welche bei den Beobachtungen der Zersetzungsdrucke von Ammoniakaten auftreten. — Die Ammoniakate des Systems Lanthanchlorid/Ammoniak 742

Schreiner, H. und **H. H. Mayr.** Über die Diffusion von Silber in Kupfer .. 748

Abel, E. Zur Theorie der Halogenatbildung. (Kurze Mitt.) 751

Keck, K., W. Frisch-Niggemeyer, Dieta Ascher und **O. Hoffmann-Ostenhof.** Inhaltsstoffe des Knoblauchs und ihre Wirkungen. I. (Kurze Mitt.) 755

Frisch-Niggemeyer, W., K. Keck, Hilkka Kaljunen und **O. Hoffmann-Ostenhof.** Inhaltsstoffe des Knoblauchs und ihre Wirkungen. II. (Kurze Mitt.) 758

Acta Chemica Scandinavica

Herausgegeben von den chemischen Gesellschaften in Dänemark, Finnland, Norwegen und Schweden

Hauptredakteur:
Professor Karl Myrbäck, Biokemiska Institutet, Stockholm 6, Schweden

Sekretär:
Fil. lic. Håkan Winberg, R 551, Södertälje, Schweden

Redaktionsausschüsse:
Dänemark: J. A. Christiansen (Pres.), N. Bjerrum, S. K. Hagen, K. A. Jensen, A. Langseth, K. Linderstrøm-Lang, K. J. Pedersen. — Finnland: A. I. Virtanen (Pres.), K. Buch, P. Ekwall, S. Kilpi, N. J. Toivonen, E. Tommila. — Norwegen: O. Hassel (Pres.), A. Følling, M. G. Raeder, N. A. Sørensen. — Schweden: K. Myrbäck (Pres.), H. Erdtman, J. A. Hedvall, G. Hägg, E. Larsson, H. Theorell, A. Tiselius, A. Ölander.

Band 1 (1947) 973 Seiten, **Band 2** (1948) 961 Seiten,
Band 3 (1949) 1479 Seiten, **Band 4** (1950) 1634 Seiten.

Bezugspreis pro Jahr $ 8.50 zuzüglich Postgebühren

Von den bisher erschienenen Bänden ist nur eine geringe Restauflage erhältlich. Bestellungen können durch jede Buchhandlung oder bei Einar Munksgaard, Nørregade 6, Kopenhagen, Dänemark, erfolgen.

SPRINGER-VERLAG IN WIEN

Soeben erschien:

Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen

Von

Dipl.-Ing. Dr. techn. habil. **Willi Machu**
Professor an der Universität Fouad I. Cairo, Ägypten

Zweite, neubearbeitete und erweiterte Auflage

Mit 47 Textabbildungen. XII, 396 Seiten. 1951
S 225.—, DM 46.—, $ 11.40, sfr. 48.—
In Leinen geb. S 240.—, DM 49.—, $ 12.—, sfr. 51.50

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria